

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 31/10		H 0 1 L 31/10	A 4 M 1 1 8
27/146		27/14	A 5 F 0 4 9
51/00		29/28	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 70 頁)

(21)出願番号	特願2000-510172(P2000-510172)	(71)出願人	ユニアックス コーポレーション アメリカ合衆国 カリフォルニア 93117, サンタ バーバラ, コルトナ ドライ ブ 6780
(86) (22)出願日	平成10年 8月14日 (1998.8.14)	(72)発明者	ユ, ギャング アメリカ合衆国 カリフォルニア 93111, サンタ バーバラ, カミノ キャンパ ナ 667
(85)翻訳文提出日	平成12年 2月15日 (2000.2.15)	(72)発明者	カオ, ヨン アメリカ合衆国 カリフォルニア 93117, ゴレタ, ポモナ コート 436
(86)国際出願番号	P C T / U S 9 8 / 1 6 9 3 5	(74)代理人	弁理士 山本 秀策
(87)国際公開番号	W O 9 9 / 0 9 6 0 3		
(87)国際公開日	平成11年 2月25日 (1999.2.25)		
(31)優先権主張番号	6 0 / 0 5 5 , 8 4 0		
(32)優先日	平成 9 年 8 月 15 日 (1997.8.15)		
(33)優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 切り換え可能な感光性を有する有機ダイオード

(57)【要約】
切り換え可能な感光性を有する有機ダイオード検出器 (10) は、フォトダイオードの有機フォト層 (12) と、ダイオードに逆または順バイアス電圧を付与する検出器回路 (15、16) とを用いて達成される。これらのダイオードは、高性能2次元画像センサとして機能するマトリクスに配置することができる。これらの画像センサは、フルカラーまたは選択された色の検出能力を達成することができる。

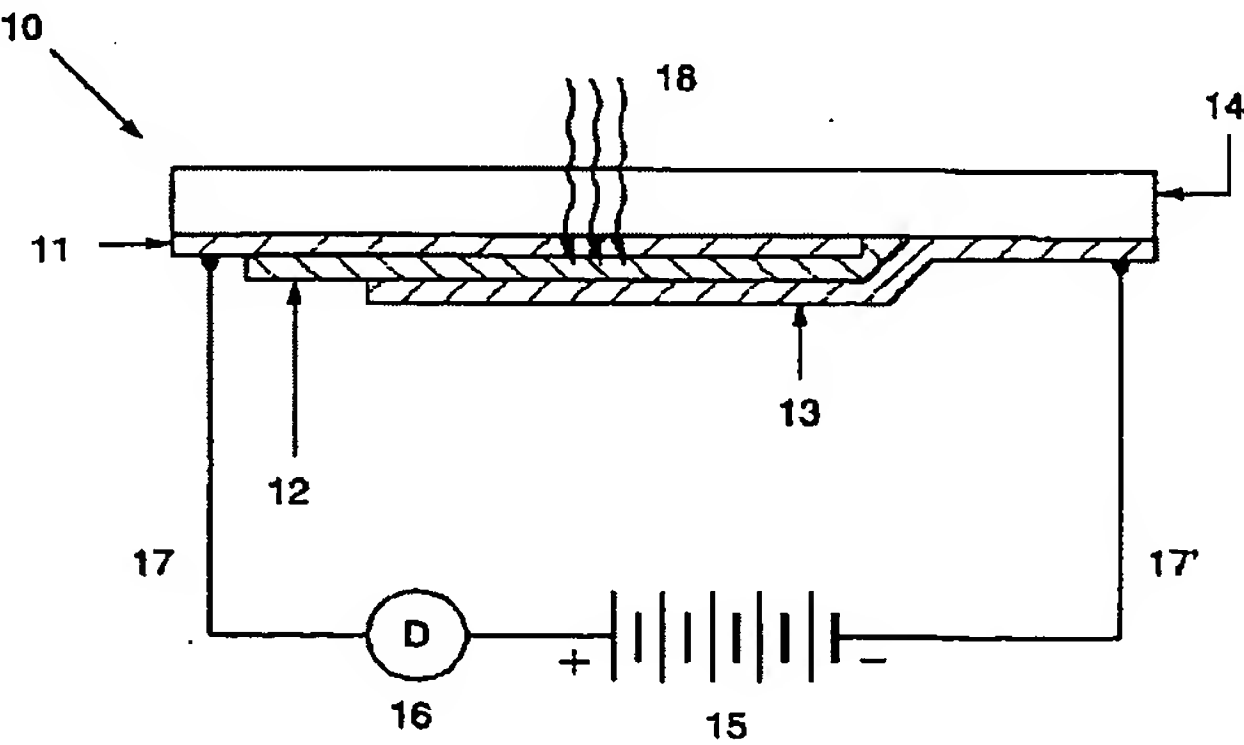


FIG. 1

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 切り換え可能な有機フォトダイオード検出器であって、フォトダイオードと、電圧源と、を含み、該フォトダイオードが、ビルトイン電位を有し、該フォトダイオードが、

支持基板と、

該支持基板上に配置される第1の電極と、

該第1の電極上に配置される光活性有機物層と、

該光活性有機物層上に配置される第2の電極と、

該第1の電極および該第2の電極にスイッチング電圧を選択的に印加するように適合される該電圧源と、を含み、該スイッチング電圧が、動作逆または順バイアスで1mA/W以上の感光性を与えるとともに、該ビルトイン電位と実質的に等価な大きさのカットオフバイアスでゼロに近い感光性を与える、フォトダイオード検出器。

【請求項2】 前記動作バイアスが、動作逆 (operationg reverse) バイアスである、請求項1に記載のフォトダイオード検出器。

【請求項3】 前記動作バイアスが、動作順 (operationg forward) バイアスである、請求項1に記載のフォトダイオード検出器。

【請求項4】 請求項1に記載の有機フォトダイオード検出器を用いる読み出し回路であって、前記動作バイアスが、1Vよりも大きく、前記フォトダイオードのオン状態を表し、該検出器が、該オン状態で1mA/W以上の感光性を有し、前記カットオフバイアスが、該読み出し回路の出力でのゼロの光応答と等価である該フォトダイオードのオフ状態を表す、読み出し回路。

【請求項5】 請求項1に記載のフォトダイオード検出器を複数個含むフォトダイオードアレイであって、該検出器のフォトダイオードが、アレイに配置され、該フォトダイオードの各々が、該アレイのピクセルとして選択的にアドレス指定可能である、フォトダイオードアレイ。

【請求項6】 前記アレイが、共通アノードと個々のカソードとを有する線形アレイであり、該共通アノードが、一定のアノード電圧レベルに接続され、該個々のカソードが、該アノード電圧よりも大きく且つ感光性を与える電圧と、感

(3)

光性を与えない第2の電圧との間で可変である切り換え可能な電圧に接続される、請求項5に記載のフォトダイオードアレイ。

【請求項7】 前記アレイが、共通カソードと個々のアノードとを有する線形アレイであり、該共通カソードが、一定のカソード電圧に接続され、該個々のアノードが、該カソード電圧よりも低く且つ感光性を与える電圧と、感光性を与えない第2の電圧との間で可変である切り換え可能な電圧に接続される、請求項5に記載のフォトダイオードアレイ。

【請求項8】 前記アレイが、フォトダイオードの少なくとも1つの行と、フォトダイオードの少なくとも1つの列とを含み、各行が、関連する共通アノードを有し、各列が、関連する共通カソードを有し、行の各フォトダイオードの前記第1の電極が、該共通アノードに接続され、列の各フォトダイオードの前記第2の電極が、該共通カソードに接続され、前記電圧源が、少なくとも1つの共通アノードと、少なくとも1つの共通カソードとに前記スイッチング電圧を印加するように適合され、それにより、該アレイの少なくとも1つのピクセルを選択的に活性化する、請求項5に記載のフォトダイオードアレイ。

【請求項9】 前記スイッチング電圧が、複数の共通アノードと、少なくとも1つの共通カソードとに印加され、それにより、前記アレイのピクセルの少なくとも1つの列を選択的に活性化する、請求項8に記載のフォトダイオードアレイ。

【請求項10】 前記スイッチング電圧が、複数の共通カソードと、少なくとも1つの共通アノードとに印加され、それにより、前記アレイのピクセルの少なくとも1つの行を選択的に活性化する、請求項8に記載のフォトダイオードアレイ。

【請求項11】 前記選択的に活性化された列の順次読み出しが行われ、該選択的な読み出しが、

選択された列に関連する共通カソードと、すべての共通アノードとに動作バイアス電圧を印加することにより、フォトダイオードの選択された列を順次活性化するステップを包含し、該動作電圧は、該選択された列の各フォトダイオードに、 1 mA/W 以上の感光性を与え、

(4)

残りのカソードと、すべてのアノードとにカットオフ電圧を印加するステップをさらに包含し、該カットオフ電圧は、前記ビルトイン電位と等価な大きさであり、且つ、該選択された列以外のすべての列のフォトダイオードに、ゼロに近い感光性を与え、

該フォトダイオードの選択された列の生成された出力を順次読み出すステップをさらに包含する、請求項9に記載のフォトダイオードアレイ。

【請求項12】 前記選択的に活性化された行の順次読み出しが行われ、該選択的な読み出しが、

選択された行に関連する共通アノードと、すべての共通カソードとに動作バイアス電圧を印加することにより、フォトダイオードの選択された行を順次活性化するステップを包含し、該動作電圧は、該選択された行の各フォトダイオードに、 1 mA/W 以上の感光性を与え、

残りのアノードと、すべてのカソードとにカットオフ電圧を印加するステップをさらに包含し、該カットオフ電圧は、前記ビルトイン電位と等価な大きさであり、且つ、該選択された行以外のすべての行のフォトダイオードに、ゼロに近い感光性を与え、

該フォトダイオードの選択された行の生成された出力を順次読み出すステップをさらに包含する、請求項9に記載のフォトダイオードアレイ。

【請求項13】 電圧切り換え可能な有機フォトダイオードの走査可能なアレイであって、該有機フォトダイオードの各々は、ビルトイン電位と、所定の感光性範囲とを有し、該アレイが、

支持基板と、

該支持基板上に第1の方向に沿って配置される少なくとも1つの線形電極を含む第1の電極層と、

該線形電極上に配置される光活性有機物層と、

該光活性層上に、該第1の方向を横切る第2の方向に沿って配置される複数の線形電極を含む第2の電極層と、

該第1の電極層の少なくとも1つの電極と、該第2の電極層の少なくとも1つの電極とにスイッチング電圧を印加するように適合される電圧源と、を含み、該

(5)

スイッチング電圧は、それにより、少なくとも1つの選択されたフォトダイオードに、動作バイアスで1 mA/W以上の感光性を与えるとともに、該ビルトイン電位と実質的に等価な大きさのカットオフバイアスでゼロに近い感光性を与える、走査可能なアレイ。

【請求項14】 前記動作バイアスが、動作逆バイアスである、請求項13に記載の走査可能なアレイ。

【請求項15】 前記動作バイアスが、動作順バイアスである、請求項13に記載の走査可能なアレイ。

【請求項16】 前記アレイが、第1の方向の複数の共通アノードと、第2の方向の複数の共通カソードとを有する2次元アレイである、請求項5に記載のフォトダイオードアレイ。

【請求項17】 前記フォトダイオードアレイからの信号が、感光性を与える電圧にバイアスされる読み出されている共通カソードを除くすべての共通カソードと、すべての共通アノードとに、感光性を与えない所与の電圧レベルを印加するための手段により読み出される、請求項16に記載のフォトダイオードアレイ。

【請求項18】 前記フォトダイオードアレイからの信号が、感光性を与える電圧にバイアスされる読み出されている共通アノードを除くすべての共通アノードと、すべての共通カソードとに、感光性を与えない所与の電圧レベルを印加するための手段により読み出される、請求項17に記載のフォトダイオードアレイ。

【請求項19】 読み出されている前記共通電極に結合される個々のフォトダイオードが、感光性を与えるバイアス電圧を個々の電極に印加するための手段により、個々に読み出される、請求項17または18に記載のフォトダイオードアレイ。

【請求項20】 有機フォトダイオード検出器であって、フォトダイオードと、電圧源とを含み、該フォトダイオードが、ビルトイン電位と、入射放射に应答する所定の感光性範囲とを有し、該フォトダイオードが、
支持基板と、

(6)

該支持基板上に配置される第1の電極と、

該第1の電極上に配置される光活性有機物層と、

該光活性有機物層上に配置される第2の電極と、

該第1の電極および該第2の電極に動作バイアス電圧を印加するように適合される該電圧源と、を含み、該バイアス電圧が、該所定の感光性範囲を変えるように動作する、有機フォトダイオード検出器。

【請求項21】 前記動作バイアスが、動作逆バイアスである、請求項20に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項22】 前記動作バイアスが、動作順バイアスである、請求項20に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項23】 前記フォトダイオードの感光性が、前記電圧源の動作逆バイアスでは1mA/W以上であり、前記ビルトイン電位と実質的に等価な大きさのカットオフバイアスではゼロに近いレベルであり、該電圧源が、該動作逆バイアスと該カットオフバイアスとの間で選択的に切り換え可能である、請求項21に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項24】 請求項23に記載の有機フォトダイオード検出器を用いる読み出し回路であって、前記動作逆バイアスが、2～15Vの範囲であり、前記フォトダイオードのオン状態を表し、該検出器が、該オン状態で1mA/W以上の感光性を有し、前記カットオフバイアスが、該デジタル読み出し回路の出力でのゼロの光応答と等価である該フォトダイオードのオフ状態を表す、読み出し回路。

【請求項25】 請求項20に記載のフォトダイオードを複数個含むフォトダイオードアレイであって、該フォトダイオードがアレイに配置され、該フォトダイオードの各々が、該アレイのピクセルとして選択的にアドレス指定可能である、フォトダイオードアレイ。

【請求項26】 前記アレイが、フォトダイオードの少なくとも1つの行と、フォトダイオードの少なくとも1つの列とを含み、各行が、関連する共通アノードを有し、各列が、関連する共通カソードを有し、行の各フォトダイオードの前記第1の電極が、該共通アノードに接続され、列の各フォトダイオードの前記

(7)

第2の電極が、該共通カソードに接続され、前記電圧源が、少なくとも1つの共通アノードと、少なくとも1つの共通カソードとに前記バイアス電圧を印加するように適合され、それにより、該アレイの少なくとも1つのピクセルを選択的に活性化する、請求項25に記載のフォトダイオードアレイ。

【請求項27】 前記バイアス電圧が、複数の共通アノードと、少なくとも1つの共通カソードとに印加され、それにより、前記アレイのピクセルの少なくとも1つの列を選択的に活性化する、請求項26に記載のフォトダイオードアレイ。

【請求項28】 前記支持基板と前記第1の電極とが、入射放射に対して実質的に透明である、請求項20に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項29】 前記第2の電極が、入射放射に対して実質的に透明である、請求項20に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項30】 前記光活性有機物層が、半導電共役ポリマーからなる、請求項20に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項31】 前記半導電共役ポリマーが、ドーピングされた形である、請求項30に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項32】 前記半導電共役ポリマーが、真性中性状態 (i n t r i n s i c n e u t r a l s t a t e) である、請求項30に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項33】 前記半導電共役ポリマーが、
ポリ(フェニレンビニレン)およびその誘導体、
ポリチオフェンおよびその誘導体、
ポリ(チオフェンビニレン)およびその誘導体、
ポリアセチレンおよびその誘導体、
ポリイソチアナフェンおよびその誘導体、
ポリピロールおよびその誘導体、
ポリ(2, 5-チエニレンビニレン)およびその誘導体、
ポリ(p-フェニレン)およびその誘導体、
ポリフロウレンおよびその誘導体、

(8)

ポリカルバゾールおよびその誘導体、
ポリ（1，6－ヘプタジイン）およびその誘導体、
ポリキノレンおよびその誘導体、ならびに
ポリアニリンおよびその誘導体、から選択される、請求項30に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項34】 前記光活性有機物層が、ドナー／アクセプタポリブレンドからなり、該ドナーが、ポリ（フェニレンビニレン）、ポリチオフェン、ポリ（チオフェンビニレン）、および、MEH－PPVなどのその可溶性誘導体、から選択され、該アクセプタが、ポリ（シアノフェニレンビニレン）、C₆₀などのフラレン分子、ならびに、その官能性誘導体PCMBおよびPCBCR、から選択される、請求項20に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項35】 前記光活性有機物層が、ポリマー／ポリマーポリブレンドからなる、請求項20に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項36】 前記光活性有機物層が、ポリマー／（有機分子）ポリブレンドからなる、請求項20に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項37】 前記光活性有機物層が、
アントラセンおよびその誘導体、
テトラセンおよびその誘導体、
フタロシアニンおよびその誘導体、
ピナシアノールおよびその誘導体、
フラレンC₆₀およびその誘導体、
チオフェンおよびその誘導体、
フェニレンおよびその誘導体、
トリフェニレン、および、2，3，6，7，10，11－ヘキサヘキシルチオトリフェニレンを含むその誘導体、
6T／C₆₀およびその誘導体、
6T／ピナシアノールおよびその誘導体、
フタロシアニン／o－クロルアニル、およびその誘導体を含むブレンド、
アントラセン／C₆₀およびその誘導体、ならびに

(9)

アントラセン／オークロルアニルおよびその誘導体、から選択される材料からなる、請求項20に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項38】 前記光活性有機物層が、ドナーおよびアクセプタ領域の少なくとも1つの組が配置された半導電ヘテロ接合構造に構成される、請求項20に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項39】 前記ヘテロ接合構造が、
ポリ（フェニレンビニレン）およびその誘導体、
ポリチオフェンおよびその誘導体、
ポリ（チオフェンビニレン）およびその誘導体、
ポリアセチレンおよびその誘導体、
ポリイソチアナフェンおよびその誘導体、
ポリピロールおよびその誘導体、
ポリ（2，5－チエニレンビニレン）およびその誘導体、
ポリ（p－フェニレン）およびその誘導体、
ポリフロウレンおよびその誘導体、
ポリカルバゾールおよびその誘導体、
ポリ（1，6－ヘプタジイン）およびその誘導体、
ポリキノレンおよびその誘導体、
ポリアニリンおよびその誘導体、
アントラセンおよびその誘導体、
テトラセンおよびその誘導体、
フタロシアニンおよびその誘導体、
ピナシアノールおよびその誘導体、
フラーレンC₆₀およびその誘導体、
チオフェンおよびその誘導体、
フェニレンおよびその誘導体、
トリフェニレン、および、2，3，6，7，10，11－ヘキサヘキシルチオ
トリフェニレンを含むその誘導体、
6T／C₆₀およびその誘導体、

(10)

6 T／ピナシアノールおよびその誘導体、
フタロシアニン／オークロルアニルおよびその誘導体、
アントラセン／C₆₀およびその誘導体、ならびに
アントラセン／オークロルアニルおよびその誘導体、から選択されるポリマーを含む、請求項38に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項40】 前記光活性有機物層が、光学的に不活性な有機添加物を含む、請求項20に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項41】 前記光学的に不活性な有機添加物が、アニオン界面活性剤である、請求項40に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項42】 前記光学的に不活性な有機添加物が、有機電解質である、請求項40に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項43】 前記第1または第2の電極（またはその両方）が、ポリ（アニリンーショウノウスルホン酸）、ポリ（エチレンジオキシチオフエン）ーポリスチレンスルホナート、およびポリピロールから選択される導電ポリマーを含む、請求項20に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項44】 前記第1の電極が、ポリ（アニリンーショウノウスルホン酸）、ポリ（エチレンジオキシチオフエン）ーポリスチレンスルホナート、およびポリピロールから選択される導電ポリマーを含む、請求項43に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項45】 前記第2の電極が、ポリ（アニリンーショウノウスルホン酸）、ポリ（エチレンジオキシチオフエン）ーポリスチレンスルホナート、およびポリピロールから選択される導電ポリマーを含む、請求項20に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項46】 前記有機フォトダイオード検出器が、入射放射の透過を所定の波長範囲に制限するように適合される光学フィルタ層を備える、請求項20に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項47】 前記支持基板が、前記光学フィルタ層として動作する、請求項46に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項48】 前記波長範囲が、人間の可視スペクトルである、請求項4

(11)

6に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項49】 前記ピクセルが、読み出し中にクロストークを抑制する電圧バイアスパターンを設定することにより選択のために適合される、請求項25に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項50】 前記フォトダイオードが、赤色範囲の放射を検出するための第1のセンサ手段と、緑色範囲の放射を検出するための第2のセンサ手段と、青色範囲の放射を検出するための第3のセンサ手段と、を有するピクセルを含む、請求項20に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項51】 前記ピクセルが、選択的な色透過率をもたらすためのカラーフィルタパネルを備える、請求項50に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項52】 前記第1のセンサ手段が、700nmよりも短い波長に敏感なフォトダイオードを含み、前記第2のセンサ手段が、600nmよりも短い波長に敏感なフォトダイオードを含み、前記第3のセンサ手段が、青色に敏感な活性層を含む、請求項50に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項53】 前記有機フォトダイオード検出器が、イオン化粒子に応答して光子を放出するように適合されるシンチレーション材料を備える、請求項20に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項54】 前記シンチレーション材料が、燐光体層である、請求項53に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項55】 前記イオン化粒子が、高エネルギー光子、電子、x線、ベータ粒子、およびガンマ線から選択される、請求項53に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項56】 前記有機フォトダイオード検出器が、イオン化粒子に応答して移動性電子および正孔を発生する層を備える、請求項20に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項57】 前記波長範囲が、UVスペクトルである、請求項53に記載の有機フォトダイオード検出器。

【請求項58】 前記有機フォトダイオードが、溶液から鑄造される可溶性の半導電共役ポリマーを用いて形成される、請求項20に記載の有機フォトダイ

(12)

オード検出器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、有機フォトダイオード、および、2次元画像センサにおける有機ダイオードの使用に関する。より好適な実施形態では、本発明は、電圧切り換え可能な有機フォトダイオードであって、列－行（ $x-y$ ）の受動的にアドレス指定可能なマトリクス形の画像センサとして配列され得る有機フォトダイオードに関する。ここで、 $x-y$ アドレス指定可能な有機画像センサ（画像アレイ）は、フルカラーまたは選択された色の検出能力を有する。

【0002】

(発明の背景)

画像アレイ光検出器の開発は、装置業界において比較的長い歴史を有する。撮像技術への初期のアプローチとしては、固体材料における熱影響に基づく装置などがあった。これらの後に続いたのは、無機半導体を用いて作製されたフォトダイオードおよび電荷結合素子（「CCD」）に基づく高感度画像アレイおよびマトリクスであった。

【0003】

シリコンなどの無機半導体を用いて作製されたフォトダイオードは、高い量子収率の感光装置のクラスを表す。これらのフォトダイオードは、過去数十年間、可視光検出の応用に広く使用されてきた。しかし、これらのフォトダイオードは、特性として、平坦な光電流－電圧応答を与え、この平坦な光電流－電圧応答のため、これらのフォトダイオードを、高ピクセル密度の $x-y$ マトリクスアドレス指定可能なパッシブ画像センサを製造するために使用することは困難である。

「 $x-y$ 」マトリクスは、電極の第1の組が電極の第2の組に垂直である2次元アレイである。抵抗器、ダイオード、または液晶セルなどのパッシブ装置が、交点のピクセルエレメントとして使用される場合、マトリクスは、しばしば（薄膜トランジスタなどのアクティブ装置を用いて各ピクセルのターンオンを制御する「アクティブ」マトリクスに対して）「パッシブ」マトリクスと呼ばれる。

【0004】

(14)

パッシブマトリクスにおいて列および行電極から各ピクセルを効果的にアドレス指定するためには、ピクセルエレメントは、強い非線形の電流－電圧（「I－V」）特性、または、しきい値電圧を有するI－V依存性を示さなければならない。この要求は、発光ダイオードまたは液晶セルを用いてx－yアドレス指定可能なパッシブディスプレイを構成する根拠を与える。しかし、無機フォトダイオードの光応答が、逆バイアスで電圧依存性でないため、無機半導体結晶を用いて作製されたフォトダイオードは、高ピクセル密度のパッシブ画像センサでの使用には実用的でなく、ピクセル間に過度のクロストークが生じる。クロストークを回避するために、無機フォトダイオードを用いて作製される既存の2次元フォトダイオードアレイは、各ピクセルを個々に配線して製造しなければならず、困難でコストのかかる手順となる。そのような個々の接続の場合、入出力リードの数は、ピクセルの数に比例する。従って、市販用2次元フォトダイオードアレイのピクセルの数は、ボード間接続の作製および製造の困難さのため、 $16 \times 16 = 256$ 個以下に制限される。代表的な市販用フォトダイオードアレイには、Siemens KOM2108 5×5フォトダイオードアレイ、およびHamamatsu S3805 16×16 Siフォトダイオードアレイ、などがある。

【0005】

CCDの開発により、高ピクセル密度の2次元画像センサへの別のアプローチが提供された。CCDアレイは集積装置である。CCDアレイは、x－yアドレス指定可能なパッシブマトリクスアレイとは異なる。CCDの動作原理は、ピクセルからピクセルへの電荷のシリアル移動を含む。これらのピクセル間移動は繰り返し起こり、その結果、電荷は最終的にアレイのエッジに移動して読み出される。これらの装置は、超大型集積回路（「SLIC」）技術を使用し、そして装置の製造中に極めて高いレベルの完全性を必要とする。このため、CCDアレイのコストが高くなり（0.75”～1”サイズのCCDの場合、 $\sim \$10^3 \sim \10^4 ）、市販用CCD製品をサブインチ寸法に制限する。

【0006】

もともとは液晶ディスプレイの要求のために開発された、ガラスまたは石英基

(15)

板上の薄膜トランジスタ（「TFT」）技術は、大型のx-yアドレス指定可能な画像センサを製造するためのアクティブマトリクス基板を提供することができる。a-SiTFTパネル上のアモルファスシリコン（a-Si）p-i-n光電セルを用いて作製される大型のフルカラー画像センサが近年実証された[R. A. Street、J. Wu、R. Weisfield、S. E. Nelson およびP. Nylén、Spring Meeting of Materials Research Society、San Francisco、April 17-21 (1995) ; J. Yorkstonら、Mat. Res. Soc. Sym. Proc. 116、258 (1992) ; R. A. Street、Bulletin of Materials Research Society 11 (17)、20 (1992) ; L. E. Antonuk およびR. A. Street、米国特許第5, 262, 649号 (1993) ; R. A. Street、米国特許第5, 164, 809号 (1992)]。それとは関係なく、サブミクロンの解像度を有するCMOS技術の開発に続いて、シリコンウエハ上のCMOS技術に基づく小型のアクティブピクセル光センサに対する並行した努力が、再び活発になってきた[近年の進歩の検討のためには、Eric J. Lerner、Laser Focus World 32 (12) 54、1996を参照されたい]。このCMOS技術は、光電セルが駆動装置およびタイミング回路と一体にされることを可能にするため、モノチップ画像カメラを実現することができる。

【0007】

CCD、a-SiTFT、およびアクティブピクセルCMOS画像センサは、固体画像センサのための既存の／新たな技術を表す。しかし、これらの高度な装置の製造に含まれるコストのかかるプロセスのため、これらの装置の応用は非常に制限される。さらに、製造プロセスにSLIC技術を使用すると、市販用CCDおよびアクティブピクセルCMOSセンサが、サブインチ装置寸法に制限される。

【0008】

有機半導体を用いて作製されるフォトダイオードは、有望なプロセスの利点を

有する光センサの新規なクラスを表す。1980年代には、有機分子および共役ポリマーを用いてフォトダイオードを製造する初期の報告があったが、比較的小さい光応答が観察された [有機フォトダイオードの初期研究の検討のためには、G. A. Chamberlain, Solar Cells 8, 47 (1983) を参照されたい]。1990年代には、共役ポリマーを活性材料として用いる進歩があった。例えば、ポリ(フェニレンビニレン) PPV およびその誘導体における光応答についての以下の報告を参照されたい: S. Karg, W. Riess, V. Dyakonov, M. Schwoerer, Synth. Metals 54, 427 (1993); H. Antoniadis, B. R. Hsieh, M. A. Abkowitz, S. A. Jenekhe, M. Stoltka, Synth. Metals 64, 265 (1994); G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 64, 1540 (1994); R. N. Marks, J. J. M. Hallis, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, J. Phys.: Condens. Matter 6, 1379 (1994); R. H. Friend, A. B. Holmes, D. D. C. Bradley, R. N. Marks, 米国特許第5, 523, 555号 (1996)]。近年の進歩により、有機フォトダイオードにおける感光性を逆バイアス下で高めることができることが実証されている。ITO/MEH-PPV/Ca 薄膜装置では、10 Vの逆バイアス (430 nm) で $\sim 90 \text{ mA/ワット}$ の感光性が観察されており、これは、 $> 20\% \text{ el/ph}$ の量子効率に対応する [G. Yu, C. Zhang および A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 64, 1540 (1994); A. J. Heeger および G. Yu, 米国特許第5, 504, 323号 (1996年4月2日)]。ポリ(3-オクチルチオフェン)を用いて製造されたフォトダイオードでは、 -15 V のバイアスで、可視スペクトル範囲のほとんどにわたって 0.3 A/ワット を越える感光性が観察された [G. Yu, H. Pakbaz および A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 64, 3422 (1994)]。

有機半導体における感光性は、励起状態電荷移動により高めることができ、例えば、 C_{60} またはその誘導体などのアクセプタで半導電ポリマーに感光性を与えることにより高めることができる [N. S. Sarici ft c i および A. J. Heeger、米国特許第5, 331, 183号 (1994年7月19日) ; N. S. Sarici ft c i および A. J. Heeger、米国特許第5, 454, 880号 (1995年10月3日) ; N. S. Sarici ft c i、L. Smilowitz、A. J. Heeger および F. Wudl、Science 258、1474 (1992) ; L. Smilowitz、N. S. Sarici ft c i、R. Wu、C. Gettinger、A. J. Heeger および F. Wudl、Phys. Rev. B 47、13835 (1993) ; N. S. Sarici ft c i および A. J. Heeger、Intern. J. Mod. Phys. B 8、237 (1994)]。光誘導された電荷移動は、早い時期の再結合を防ぐとともに、電荷分離を安定させ、それにより、その後の収集のためにキャリア量子収率を高める [B. Kraabel、C. H. Lee、D. McBranch、D. Moses、N. S. Sarici ft c i および A. J. Heeger、Chem. Phys. Lett. 213、389 (1993) ; B. Kraabel、D. McBranch、N. S. Sarici ft c i、D. Moses および A. J. Heeger、Phys. Rev. B 50、18543 (1994) ; C. H. Lee、G. Yu、D. Moses、K. Pakbaz、C. Zhang、N. S. Sarici ft c i、A. J. Heeger および F. Wudl、Phys. Rev. B. 48、15425 (1993)]。電荷移動ブレンドをフォトダイオードの感光材料として用いることにより、低い逆バイアス電圧で430nmで、0.2~0.3A/Wの外部感光性と、50~80%el/phの外部量子収率とが達成されている [G. Yu、J. Gao、J. C. Hummelen、F. Wudl および A. J. Heeger、Science 270、1789 (1995) ; G. Yu および A. J. Heeger、J. Appl. Phys. 78、4510 (1995) ; J. J. M. Hallis、C. A. Walsh、N. C. Greenham、E. A. Marseglia、R. H. Field、S. C. Moratti

(18)

およびA. B. Holmes、Nature 376、498 (1995)]。同じ波長で、UV増強 (enhanced) シリコンフォトダイオードの感光性は、バイアス電圧に関係なく、 $\sim 0.2 \text{ A/W}$ である [S. M. Sze、Physics of Semiconductor Devices (Wiley、New York、1981) Part 5]。従って、ポリマー電荷移動ブレンドを用いて作製される薄膜フォトダイオードの感光性は、無機半導電結晶を用いて作製されるフォトダイオードの感光性に匹敵する。これらの有機フォトダイオードは、その高い感光性に加えて、大きいダイナミックレンジを示し、 100 mW/cm^2 から nW/cm^2 までの範囲で、即ち、8オーダの大きさにわたって、比較的平坦な感光性が報告されている [G. Yu、H. PakbazおよびA. J. Heeger、Appl. Phys. Lett. 64、3422 (1994) ; G. Yu、J. Gao、J. C. Hummelen、F. WudlおよびA. J. Heeger、Science 270、1789 (1995) ; G. YuおよびA. J. Heeger、J. Appl. Phys. 78、4510 (1995)]。ポリマー光検出器は、室温で動作させることができ、感光性は、動作温度に比較的鈍感で、室温から80 Kまでの範囲では2のファクタしか低下しない [G. Yu、K. PakbazおよびA. J. Heeger、Appl. Phys. Lett. 64、3422 (1994)]。

【0010】

ポリマー発光装置の場合のように [G. Gustafsson、Y. Cao、G. M. Treacy、F. Klavetter、N. ColaneriおよびA. J. Heeger、Nature 357、477 (1992) ; A. J. HeegerおよびJ. Long、Optics & Photonics News、Aug. 1996、p. 24]、高感度ポリマー光検出器は、室温で溶液から処理することにより大面積で製造することができるか、珍しい形状で（例えば、光学構成要素または光学系と結合するために半球体上に）作製することができるか、または、可撓性のある形または折り畳み可能な形で作製することができる。上記の処理の利点はまた、光センサを直接光ファイバ上に製造することを可能にする。同様に、有機フォトダイオードは、シリコンウエハ上の集積回路な

(19)

どの電子装置または光学装置とハイブリッド化することができる。これらの固有の特徴により、有機フォトダイオードは、多くの新規な応用にとって特別なものになる。

【0011】

(発明の要旨)

ここで本出願人は、逆バイアスを付与することにより有機フォトダイオードの感光性を高めるための新しい応用を見いだした。

【0012】

ここで本出願人は、この可変感光性が、オン-オフ電圧切り換え可能な光センサを可能にすることを見いだした。典型的には1 Vよりも大きく、より典型的には2～15 Vの範囲である逆バイアスで、フォトダイオードを、1 mA/W以上の感光性、具体的には10～500 mA/W、または30～300 mA/Wの感光性でオンに切り換えることができる。内部（ビルトイン）電位に近い電圧での感光性は、数オーダー低く、8～16ビットデジタル読み出し回路の出力のゼロと等価である。従って、このゼロに近い状態を、フォトダイオードのオフ状態として規定することができる。

【0013】

これらの電圧切り換え可能な有機フォトダイオードは、パッシブダイオードアレイにおける個々のピクセルとしての役割を果たすことができる。これらのアレイは、アノードが行（列）電極を介して接続され、カソードが列（行）電極を介して接続されるx-yアドレス指定可能なアレイの形であってもよい。すべてのピクセルを選択することができ、各ピクセルの情報（入射光の強度）を、クロストークを伴わずに読み出すことができる。

【0014】

これらのアレイは、可溶性の半導電共役ポリマー（および／またはその前駆体ポリマー）からの有機ダイオード構造の製造に関連する、処理の利点を利用することができる。これらの材料の層は、溶液から鑄造（cast）することができ、所望の形状を有する基板上に大きい活性領域を製造することを可能にする。これはまた、活性領域が、可撓性のある形にされることを可能にする。これらの光

(20)

活性材料は、フォトリソグラフィ、マイクロ接触印刷、シャドーマスキング、などにより、光学的に均一な基板上にパターンニングすることができる。可視光検知の応用のための光センサの場合、ピクセルがUV照射に対して鈍感になるよう、基板は、 $\lambda < 400 \text{ nm}$ で不透明であってもよい。

【0015】

これらの切り換え可能なフォトダイオードに使用される光活性層は、有機材料から構成される。これらの有機材料は多くの形をとる。これらの有機材料は、共役半導電ポリマー、および、そのような材料を含むポリマーのブレンドであってもよい。ドナーとしての役割を果たす共役ポリマーと、ポリマーおよびモノマーアクセプタとを有するドナー-アクセプタブレンドもまた、当該分野において周知の分子ドナーおよびアクセプタ（即ち、巨大分子ではなく分子）と同様に、使用してもよい。後者の例としては、アントラセンおよびその誘導体、ピナシアノールおよびその誘導体、チオフェンオリゴマー（セキシチオフェン6 Tおよびオクチルチオフェン8 Tなど）およびその誘導体など、フェニルオリゴマー（セキシフェニルまたはオクチルフェニル）などがある。さらに、ドナー/アクセプタヘテロ接合構成において有機半導電材料の多数の層を使用してもよい。さらに、ドナー/アクセプタヘテロ接合構成において有機半導電材料の多数の層を使用してもよい。

【0016】

本発明により可能になる有機画像センサは、モノカラーまたはマルチカラー検出能力を有していてもよい。これらの画像センサでは、色の選択は、適切なカラーフィルタパネルを、既に説明された有機画像センサおよび画像センサアレイと組み合わせることにより達成することができる。望ましい場合には、カラーフィルタパネルは、画像センサが保持される基板としての役割を果たしてもよい。

【0017】

さらに、本発明の実施形態は、フルカラー検出能力を有する有機画像センサを提供する。これらの有機画像センサでは、フィルタパネルは、フォトダイオードアレイのフォーマットに対応するフォーマットにパターンニングされる赤、緑および青のカラーフィルタから構成される。パターンニングされたフィルタからなるパ

(21)

ネルと、パターニングされたフォトダイオードアレイとは、カラー画像センサが形成されるように結合（および調整）される。パターニングされたカラーフィルタパネルは、そのまま画像センサの基板として使用されてもよい。

【0018】

フルカラー検出性はまた、これらのフォトダイオードのうち、500 nm、600 nmおよび700 nmのスペクトル応答カットオフをそれぞれ有する3つのフォトダイオードにより赤、緑および青が検出されると達成される。読み出し回路での微分演算により、赤（600～700 nm）信号、緑（500～600 nm）信号、および青（400～500 nm）信号が抽出される。

【0019】

これらの有機フォトダイオードは、その固有の応答スペクトル範囲（典型的には、200 nm～1000 nmの間）で使用されることに加えて、紫外（UV）、X線、および赤外（IR）スペクトルなどの、その他のスペクトル範囲での感光のために使用することができる。固有のスペクトル範囲以外での光子エネルギーの感光は、エネルギーのダウンまたはアップコンバート技術により達成することができる。例えば、UVおよびX線スペクトル範囲での感光は、UVまたはX線源と光センサとの間に配置される燐光体層またはシンチレーション層を用いて達成することができる。この層は、高エネルギー放射を、有機光センサにより検出される可視発光に変換する。IR放射および高エネルギー粒子放射は、同様の原理に従って検出することができる。

【0020】

これらの有機光センサはまた、本質的に、深紫外およびX線スペクトル範囲の特定の波長の放射に敏感である。これらの波長およびこれらに対応する光子エネルギーは、内部コア準位（エネルギー帯）から、最も低い空分子軌道（LUMO）または伝導帯の底部への光学遷移に関連する。

【0021】

（好適な実施形態の説明）

本発明を、図面を参照してさらに説明する。

【0022】

(22)

本発明は、電圧切り換え可能な感光性を有する高感度フォトダイオードを提供する。感光性は、選択された電圧の印加によりオンおよびオフに切り換えることができ、それにより、そのような電圧切り換え可能なフォトダイオードのアレイにおけるピクセル間のクロストークを、許容可能なレベルに低減する。これらの切り換え可能な光センサは、列－行（ $x-y$ ）アドレス指定可能性を有する2次元（2D）パッシブ画像センサの製造を可能にする。電圧切り換え可能な光検出器は、金属－半導体－金属（M-S-M）薄膜構造において構成され、半導電ポリマーまたはポリマーブレンドの膜、などの有機膜が、光活性材料として使用される。可視部または近紫外部での選択された色またはマルチカラーの検出は、画像センサを光学フィルタ（単数または複数）に結合することにより達成することができる。赤、緑および青（R、G、B）およびフルカラー画像センサの製造プロセスは、 $x-y$ アドレス指定可能なポリマーダイオードマトリクスをRGB（赤、緑、青）カラーフィルタパネルと結合することにより、または、500nm、600nmおよび700nmの光応答のカットオフをそれぞれ有するフォトダイオードを、光学的に均一な基板上に製造することにより、説明される。

【0023】

可視ブラインドまたはソーラーブラインドUV検出は、光学ギャップ >3.1 eV（波長 <400 nm）を有する光活性材料を用いることにより、または、より小さいエネルギーギャップを有する有機光センサを、可視部では不透明であるUVバンドパス光学フィルタと組み合わせることにより、達成することができる。可視およびUV範囲（200nm \sim 400nm）における感光に加えて、深紫外、X線、およびIRなどのその他のスペクトル範囲での感光は、有機光センサを燐光体（phosphor）層またはシンチレーション層と組み合わせることにより達成することができる。高エネルギー放射またはIR放射は、可視放射に変換することができ、次いで、有機光検出器により検出することができる。深紫外およびX線スペクトル範囲の特定の波長の放射もまた、これらの有機フォトダイオードで直接検出することができる。これらの波長は、内部コア準位（エネルギー帯）から、最も低い空分子軌道（LUMO）または伝導帯の底部への光学遷移に対応している。

(23)

【0024】

電圧切り換え可能なフォトダイオードは、2D画像センサを可能にする。そのようなフォトダイオードを列一行マトリクスの検知エレメントとして用いることにより、クロストークを伴わずに動作するx-yアドレス指定可能な2Dパッシブ画像センサを構成することができる。感光性が強い電圧依存性を示すため、2Dフォトダイオードマトリクスのピクセルの列を、適切な電圧バイアスを用いて、選択し且つオンにすることができ、その他の行の残りのピクセルを、入射光に鈍感なままにする。このタイプの動作を用いると、物理的なM行、N列の2Dマトリクスは、エレメントをM個ずつ有するN個の分離された線形ダイオードアレイに縮小される。これらの分離された線形ダイオードアレイには、異なる列の装置間の有限抵抗から起こるクロストークがない。そのような2Dパッシブフォトダイオードアレイを用いると、マトリクスの各列を走査するパルス列を用いて画像を読み出すことができる。x-yアドレス指定可能なマトリクスでは、コンタクト電極の数が、個々の接続の場合の $N \times M$ 個に比べて、 $N + M$ 個に低減されるため、大型で高ピクセル密度の2D画像アレイが実用的になる（LCD技術を用いて作製される高ピクセル密度の表示アレイに匹敵する）。例えば、 1000×1000 ピクセルアレイの場合、本発明は、必要とされる電極の数を500分の1にする。従って、ポリマー画像センサマトリクスは、室温または低温製造プロセスを用いて大型で低コストの高ピクセル密度2D画像検知アレイを製造する独自のアプローチを提供する。

【0025】

本明細書に示される実施例において実証されるように、ポリマー画像センサのスペクトル応答は、可視スペクトル全体を、比較的平坦な応答でカバーすることができる。可視スペクトルの部分はまた、バンドパスまたはローパス光学フィルタを用いて選択することができる。可視部および近紫外部におけるマルチカラー検出は、画像センサをカラーフィルタパネルと結合することにより達成することができる。フルカラー画像センサの製造プロセスは、x-yアドレス指定可能なポリマーダイオードマトリクスおよびRGB（赤、緑、青）カラーフィルタパネルを用いて説明される。

(24)

【0026】

(定義および装置構造)

好適な実施形態の本説明および特許請求の範囲では、幾つかの定義された用語が参照される。1つの用語群は、電圧切り換え可能なフォトダイオードの構造に関するものである。電圧切り換え可能なフォトダイオードの断面図が、図1に示される。電圧切り換え可能なフォトダイオード10は、金属-半導体-金属(M-S-M)薄膜装置構成を用いて構成される。具体的には、装置10は、

共役ポリマー、ポリマーブレンド、ポリマー/分子ポリブレンド、分子ブレンドもしくは有機分子の層、などの有機半導電材料(単数もしくは複数)か、または、上記材料を組み合わせた多層構造、からなる「フォト層」(層12)と、

フォトダイオードのアノードおよびカソードとしての役割を果たし、光活性層から電子および正孔をそれぞれ抽出する2つの「コンタクト電極」(層11、13)と、を含む。電極の一方(図1の層11)は、透明または半透明にされ、入射光18が活性層(12)に吸収されることを可能にする。

【0027】

「アノード」電極は、「カソード」材料よりも高い仕事関数を有する導電材料として規定される。

【0028】

電極11および13と活性層12および光源18(または18')との関係について、これと同じ関係が、図1、図2、図3、図4および図5にそれぞれ示される装置10、20、30、40および50に見られる。

【0029】

図1および図2に示されるように、電極11および13は、それぞれライン17および17'を介してバイアス電圧源15に接続される。検出器16は、この回路に直列に配線され、光18に応答してフォトダイオードで発生される光応答を測定する。これと同じ回路が、図1～図5に示されるすべての装置(10、20、30、40および50)で使用する。

【0030】

これらの装置はまた、図1～図5に示されるように、任意の基板またはサポー

(25)

ト14を含んでいてもよい。これは、ダイオードおよび／またはダイオードのマトリクスアレイにロバスト性を提供するように設計される、固体層、剛体層または可撓性のある層である。基板側から光が入射する場合、基板は、透明または半透明であるべきである。ガラス、ポリマーシート、または可撓性のあるプラスチック膜が、よく使用される基板である。応用によっては、光学ギャップよりも下で透明である広帯域半導体ウエハ（SiC、SiNなど）が使用されてもよい。これらの場合、薄いドーピングされた領域がまた、コンタクト電極11としての役割を果たしてもよい。

【0031】

図2に示される逆の幾何学的形状を有する装置もまた、応用において有用である。この構成では、光18は「背面」電極側から入射し、光学的に不透明な材料を、基板材料として使用することができる。例えば、無機半導体ウエハ（シリコンなど）を基板14として使用し、そして、半導体を「導電」レベル（以下に規定される）にドーピングすることにより、ウエハは、基板14およびコンタクト電極11の両方の役割を果たすことができる。この逆構造は、（集積回路技術を用いて）光センサを、無機半導体基板上に直接形成される駆動／読み出し回路と一体にするという利点を提供する。

【0032】

入射光18（または、18'）は概して、可視部の波長（400～700nm）、紫外部の波長（100～400nm）、および赤外部の波長（700～2000nm）を含むよう規定される。示されるように、適切な場合には、その他の波長を使用してもよい。

【0033】

幾つかの層は、「透明」または「半透明」として示される。これらの用語は、材料に入射する入射光の実質的な部分を透過する材料の特性を指すために用いられる。「透明」という用語は、50%を越える透過率を有する基板を示すために使用され、「半透明」という用語は、50%と5%との間の透過率を有する基板を示すために使用される。

【0034】

(26)

「導電」層または材料は、典型的には 0.1 S/cm よりも大きい導電率を有する。半導電材料は、 $10^{-14}\sim 10^{-1}\text{ S/cm}$ の導電率を有する。

【0035】

「正」（または「負」）バイアスは、より高い電位がアノード電極（カソード電極）に付与される場合を指す。高い感光性を得るために印加される逆バイアス電圧の場合のように、負電圧の値について言及する場合には、絶対値に関して相対値が示される。即ち、例えば、 -10 V （逆）バイアスは、 -5 V （逆）バイアスよりも大きい。

【0036】

$x-y$ アドレス指定可能なパッシブフォトダイオードマトリクス（2D画像センサ30）の構造が、図3に示される。図4には、 $x-y$ アドレス指定可能なフォトダイオードアレイを用いて作製されたフルカラー画像センサ40の構造が示される。これらの装置では、アノードおよびカソード電極11'、13'は、典型的には、互いに垂直な行および列にパターニングされる。ある特定の応用では、光活性層12のパターニングは不要である。行および列電極の各交差部は、図1または図2に示される装置構造と同様の装置構造を有する感光エレメント（ピクセル）を規定する。行および列電極11'、13'の幅は、各ピクセルの活性領域を規定する。

【0037】

カラーフィルタ19のマトリクス（カラーフィルタの各ピクセルは、赤、緑および青カラーフィルタ19'からなる）は、フォトダイオードパネルに結合される。カラーLCDディスプレイに使用されるカラーフィルタシートと同様の別個のカラーフィルタシート〔検討のためには、M. TaniおよびT. Sugura、Proceeding of SID, Orlando, Florida（1994）を参照されたい〕を、この目的のために使用してもよい。より好適な実施形態では、カラーフィルタパネルを、フォトダイオードマトリクスの基板上に直接コーティングしてもよい。透明電極11（例えば、インジウムスズ酸化物ITOからなる）の組を、カラーフィルタコーティングの上に製造してもよい。この構成では、ミクロンサイズの特徴サイズを有する高ピクセル密度を達

(27)

成することができる。

【0038】

フルカラー検出は、図5に示されるような別のアプローチ50を用いて達成することができる。このアプローチでは、各フルカラーピクセル12'は、700、600および500nmの長波長カットオフをそれぞれ有する3つのフォトダイオード12R、12Gおよび12Bを含む。これらのフォトダイオードは、基板上の規定領域において3つの感光材料からなる。活性層のパターニングは、フォトリソグラフィ、スクリーン印刷、シャドーマスキング、などにより達成することができる。本発明の実施例において実証されるように、赤、緑および青の正しい色情報は、3つのサブピクセル12R、12Gおよび12Bからの（読み出し回路での）信号の微分により得ることができる。光学的に均一な材料は、可視部で透明であり且つUV部で不透明である基板として使用される。

【0039】

（光活性層）

電圧切り換え可能なフォトダイオードの光活性層12は、薄い有機半導電材料シートからなる。活性層は、1つ以上の半導電共役ポリマーを単独で含んでもよく、非共役材料、1つ以上の有機分子、またはオリゴマーと組み合わせて含んでもよい。活性層は、同様のまたは異なる電子親和力と、異なる電子エネルギーギャップとを有する2つ以上の共役ポリマーのブレンドであってもよい。活性層は、同様のまたは異なる電子親和力と、異なる電子エネルギーギャップとを有する2つ以上の有機分子のブレンドであってもよい。活性層は、同様のまたは異なる電子親和力と、異なる電子エネルギーギャップとを有する共役ポリマーおよび有機分子のブレンドであってもよい。後者は、成分の異なる電子親和力が、光誘導された電荷移動および電荷分離、即ち、感光性を高める現象、につながり得るという点で、特定の利点を提供する[N. S. SariciftciおよびA. J. Heeger、米国特許第5,333,183号（1994年7月19日）；N. S. SariciftciおよびA. J. Heeger、米国特許第5,454,880号（1995年10月3日）；N. S. Sariciftci、L. Smilowitz、A. J. HeegerおよびF. Wudl、S

(28)

c i e n c e 2 5 8、1 4 7 4 (1 9 9 2) ; L. S m i l l o w i t z、N. S. S a r i c i f t c i、R. W u、C. G e t t i n g e r、A. J. H e e g e r および F. W u d l、P h y s. R e v. B 4 7、1 3 8 3 5 (1 9 9 3) ; N. S. S a r i c i f t c i および A. J. H e e g e r、I n t e r n. J. M o d. P h y s. B 8、2 3 7 (1 9 9 4)]。活性層はまた、上記のような有機材料またはブレンドの層を用いるヘテロ接合の連続であってもよい。

【0040】

有機分子、オリゴマー、および分子ブレンドの薄膜は、熱蒸発、化学蒸着 (CVD) などを用いて製造することができる。共役ポリマー、ポリマー／ポリマーブレンド、ポリマー／オリゴマーおよびポリマー／分子ブレンドの薄膜は、共通の溶媒中の溶液から直接鋳造することによって、または、同様の流体相処理を用いて、製造することができる場合が多い。ポリマーまたはポリブレンドを活性層として使用する場合、装置は、固有の機械的に可撓性のある光センサを作り出す可撓性のある基板上に製造されてもよい。

【0041】

典型的な半導電共役ポリマーの例としては、ポリアセチレン (「PA」) およびその誘導体、ポリイソチアナフェンおよびその誘導体、ポリチオフェン (「PT」) およびその誘導体、ポリピロール (「PPr」) およびその誘導体、ポリ (2, 5-チエニレンビニレン) (「PTV」) およびその誘導体、ポリ (p-フェニレン) (「PPP」) およびその誘導体、ポリフロウレン (「PF」) およびその誘導体、ポリ (フェニレンビニレン) (「PPV」) およびその誘導体、ポリカルバゾールおよびその誘導体、ポリ (1, 6-ヘプタジン)、ポリキノレン、ならびに半導電ポリアニリン (即ち、ロイコエメラルドおよび／またはエメラルド塩基形)、があるが、これらに限定されない。代表的なポリアニリン材料は、米国特許第 5, 196, 144 号に記載されている。本明細書において、上記米国特許を参照として援用する。これらの材料のうち、有機溶媒に可溶性を示す材料は、それら材料の処理の利点のため、好ましい。

【0042】

(29)

共通の有機溶媒に溶けるPPV誘導体の例としては、ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチル-ヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン) (「MEH-PPV」) [F. Wudl、P. -M. Allemand、G. Srdanov、Z. NiおよびD. McBranch、Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives、S. R. Marder、J. E. SohnおよびG. D. Stucky編 (The American Chemical Society、Washington DC、1991)、p. 683]、ポリ(2-ブチル-5-(2'-エチル-ヘキシル)-1,4-フェニレンビニレン) (「BuEH-PPV」) [M. A. Andersson、G. Yu、A. J. Heeger、Synth. Metals 85、1275 (1997)]、ポリ(2,5-ビス(コレスタノキシ)-1,4-フェニレンビニレン) (「BCHA-PPV」) [米国特許出願第07/800,555号を参照されたい。本明細書において、上記特許出願を参考として援用する。]、などがある。可溶性PTの例としては、ポリ(3-アルキルチオフェン) (「P3AT」) があり、ここで、アルキル側鎖は、5～30個の炭素など、4個よりも多くの炭素を含む。

【0043】

有機画像センサは、ドナー/アクセプタポリブレンドを光活性層として用いて製造することができる。これらのポリブレンドは、半導電ポリマー/ポリマーのブレンドであってもよく、適切な有機分子と半導電ポリマーのブレンドであってもよい。ドナー/アクセプタポリブレンドのドナーの例としては、今述べた共役ポリマー、即ち、PPV、PT、PTV、およびポリ(フェニレン)、ならびにそれらの可溶性誘導体があるが、これらに限定されない。ドナー/アクセプタポリブレンドのアクセプタの例としては、ポリ(シアノフェニレンビニレン(cyanophenylenevinylene)) (「CN-PPV」) およびその誘導体、C₆₀などのフラーレン分子およびその官能性誘導体(functional derivative)、ならびに、これまで光レセプタに関する分野で使用されていた有機分子があるが、これらに限定されない。

【0044】

(30)

ドナー／アクセプタヘテロ接合構造において2つの半導電有機物層を用いて光活性層を生成してもよい。これらの構造では、ドナー層は、典型的には共役ポリマー層であり、アクセプタ層は、ポリ（シアノフェニレンビニレン）（「CN-PPV」）、C₆₀などのフラレン分子、ならびに、PCBMおよびPCBCRなどのその官能性誘導体、または、これまで光レセプタに関する分野で使用されていた有機分子から構成される。光活性層の上記ヘテロ接合層構造の例としては、PPV/C₆₀、MEH-PPV/C₆₀、PT/C₆₀、P3AT/C₆₀、MEH-PPV/C₆₀などがあるが、これらに限定されない。

【0045】

活性層はまた、可視スペクトル範囲での感光性を高めるために、色素分子（単数または複数）がドーピングされたポリ-N-ビニルカルバゾール（「PVK」）などの、広帯域ポリマーからなってもよい。これらの場合、広帯域有機物は、ホスト結合剤および正孔（または電子）輸送材料の両方の役割を果たす。例としては、PVK/オークロルアニル、PVK/ローダミンB、およびPVK/コロネンなどがあるが、これらに限定されない。

【0046】

光活性層は、有機分子、オリゴマー、または分子ブレンドを、光活性層として使用してもよい。この実施形態では、感光材料は、化学蒸着、分子エピタキシ、またはその他の公知の膜堆積技術により、薄膜に製造することができる。適切な材料の例としては、アントラセン、フタロシアニン、6-チオフェン（「6T」）、トリフェニレン、および、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヘキシルチオトリフェニレンなどのその誘導体、または、6T/C₆₀、6T/ピナシアノール、フタロシアニン/オークロルアニルなどの分子ブレンドがあるが、これらに限定されない。光活性層はまた、上記材料を組み合わせた多層構造であってもよい。

【0047】

活性層に使用できる有機分子、オリゴマーおよび分子ブレンドの例としては、アントラセンおよびその誘導体、テトラセンおよびその誘導体、フタロシアニンおよびその誘導体、ピナシアノールおよびその誘導体、フラレン（「C₆₀」）

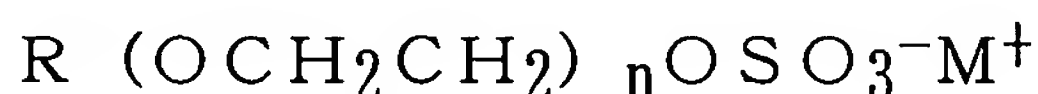
(31)

およびその誘導体、チオフェンオリゴマー（シクセチオフェン「6 T」およびオクチチオフェン「8 T」など）およびそれらの誘導体など、フェニルオリゴマー（シクセフェニルまたはオクチフェニルなど）およびそれらの誘導体など、6 T / C₆₀、6 T / ピナシアノール、フタロシアニン / o-クロルアニル、アントラセン / C₆₀、アントラセン / o-クロルアニルなどがある。

【0048】

幾つかの実施形態では、活性層12は、装置性能を改変するためおよび向上させるために、1つ以上の有機添加物（光学的に非活性である）を含む。添加物分子の例としては、共通の構造を有するエーテルサルフェートなどのアニオン界面活性剤などがある。

【0049】



ここで、Rは、アルキルアルキルアリールを表し、

M⁺は、プロトン、金属またはアンモニウム対イオンを表し、

nは、エチレンオキシドのモルを表し、典型的には、n = 2 - 40である。

【0050】

ポリマー発光ダイオードの性能を向上させるために、そのようなアニオン界面活性剤を添加物として付与することは、Y. Caoにより実証されている[米国特許出願シリアル番号第08/888,316号。本明細書において、上記特許出願を参考として援用する。]。

【0051】

その他のタイプの添加物としては、固体電解質または有機塩などがある。例としては、ポリ（エチレンオキシド）、リチウムトリフルオロメタンスルホナート、またはそれらのブレンド、テトラブチルアンモニウムドデシルベンゼンスルホナート、などがある。そのような電解質を、ルミネセントポリマー、および、新しいタイプの発光装置の発明に付与することは、Q. PeiおよびF. Klavetterにより実証されている[米国特許出願シリアル番号第08/268,763号]。

【0052】

(32)

活性層が、異なる電子親和力および光学エネルギーギャップを有する2つ以上の相を有する有機ブレンドからなる場合、通常、ナノスケールの相分離が起こり、界面領域にヘテロ接合が形成される。より高い電子親和力を有する相（単数または複数）は電子アクセプタ（単数または複数）としての役割を果たし、より低い電子親和力（または、より低いイオン化エネルギーを有する相は、電子ドナー（単数または複数）としての役割を果たす。これらの有機ブレンドは、電荷移動材料のクラスを構成し、以下のステップで規定される光開始される電荷分離プロセスを可能にする [N. S. Saricif t c i および A. J. Heeger、Intern. J. Mod. Phys. B 8、237 (1994)]。

【0053】

【数1】

- ステップ1: $D + A \rightarrow {}^1D^* + A$, (D の励起);
 ステップ2: ${}^1D^* + A \rightarrow {}^1(D\text{---}A)^*$, (D - A 複合体に対して励起が非局在化される);
 ステップ3: ${}^1(D\text{---}A)^* \rightarrow {}^1(D^{\delta-}\text{---}A^{\delta+})^*$, (電荷移動が開始される);
 ステップ4: ${}^1(D^{\delta-}\text{---}A^{\delta+})^* \rightarrow {}^1(D^{\delta-}\text{---}A^{\delta+})$, (イオンラジカルが形成される);
 ステップ5: ${}^1(D^{\delta-}\text{---}A^{\delta+}) \rightarrow D^{\delta-} + A^{\delta+}$, (電荷分離)

【0054】

ここで、(D)は、有機ドナーを示し、(A)は、有機アクセプタを示し、1, 3はそれぞれ、一重項または三重項励起状態を示す。

【0055】

活性層の典型的な厚さは、数百オングストローム単位から数千オングストローム単位の範囲、即ち、300～5000 Åである（1オングストローム単位＝ 10^{-8} cm）。活性膜厚は決定的に重要であるわけではないが、装置性能は、典型的には、対象のスペクトル範囲において2以下の光学密度を有するより薄い膜を用いることにより向上され得る。

【0056】

(電極)

図1および図2に示されるように、本発明の有機フォトダイオードは、M-S-M構造において構成され、有機光活性層は、2つの側で、導電コンタクト電極

(33)

と結合される。図1に示される構成では、透明基板14および透明電極11は、1つのコンタクト電極として用いられる。インジウムスズ酸化物（「ITO」）を電極11として用いてもよい。その他の透明電極材料としては、アルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物（「AZO」）、アルミニウムがドーピングされたスズ酸化物（「ATO」）、スズ酸化物、などがある。これらの導電コーティングは、近紫外から中間赤外まで透明である、ドーピングされた金属酸化物化合物からなる。

【0057】

図1の電極11（または、図2の13）は、米国特許第5,232,631号およびAppl. Phys. Lett. 60, 2711 (1992)に開示されている、対イオンにより引き起こされる処理性技術、またはその他の適切な技術を用いて調製されるエメラルド塩基形のポリアニリンなどの導電ポリマーからなっている。電極としての役割を果たすポリアニリン膜は、室温で高い均一性を有する溶液から casting することができる。有機導電電極は、ポリマー基板および有機活性層と組み合わせて、これらの光センサを完全に可撓性のある形で製造することを可能にする。透明または半透明電極（図1の11または図2の13）に使用できるその他の導電ポリマーとしては、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルホナート（「PEDT/PSS」）[Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. MenonおよびA. J. Heeger, Synth. Metals, 87, 171 (1997)]、ドデシルベンゼンスルホン酸（「DBSA」）がドーピングされたポリ（ピロール）[J. Gao, A. J. Heeger, J. Y. LeeおよびC. Y. Kim, Synth. Metals 82, 221 (1996)] などがある。

【0058】

金属（Au、Ag、Al、Inなど）の薄い半透明層を、図1の電極11および図2の13として用いてもよい。この半透明金属電極の典型的な厚さは、50～500 Åの範囲であり、光透過率は、80%と10%との間である。適切な誘電体コーティング（多層誘電体スタックの形である場合が多い）は、対象のスペクトル範囲での透明度を高めることができる [例えば、S. M. Sze, Phy

(34)

s i c s o f S e m i c o n d u c t o r D e v i c e s (J o h n W i l e y & S o n s , N e w Y o r k , 1 9 8 1) C h a p t e r 1 3] 。

【0059】

図1の「背面」電極13（および図2の11）は、典型的には、Ca、Sm、Y、Mg、Al、In、Cu、Ag、Auなどの金属からなる。金属合金を電極材料として用いてもよい。これらの金属電極は、例えば、熱蒸発、電子ビーム蒸発、スパッタリング、化学蒸着、溶融プロセス、またはその他の技術により製造することができる。図1の電極13（および図2の11）の厚さは決定的に重要であるわけではなく、数百オングストロームから数百ミクロンまたはそれ以上であってもよい。厚さは、所望の表面導電率を達成するように制御することができる。

【0060】

例えば、表側および裏側の両方に検出性を有するフォトダイオードに望ましい場合には、上記の透明および半透明材料を、図1の「背面」電極13（および図2の11）として用いてもよい。

【0061】

図3および図4に示される行および列電極のパターニングは、シャドーマスキング、フォトリソグラフィ、シルクスクリーン印刷、またはスタンピング（マイクロ接触）印刷などの、半導体業界において周知の標準のパターニング技術により達成することができる。これらの方法は、ディスプレイ技術の分野の当業者に周知である。

【0062】

（カラーフィルタコーティング）

幾つかの応用では、マルチカラー検出または選択された色の検出が対象である。これらは、光センサをカラーフィルタコーティングと結合するとともに、光活性層の材料を適切に選択することにより達成することができる。

【0063】

1つのタイプの応用は、選択されたスペクトル応答、例えば、500～600

(35)

nm、を有する光センサである。1つの有効なアプローチは、600 nmの低エネルギーカットオフを有する有機フォトダイオード（例えば、MEH-PPVを用いて作製されたフォトダイオード）を選び、そして長波長通過光学フィルタ（500 nmのカットオフを有する）を前に配置することである。半導電オリゴマーおよびポリマーのスペクトル応答は、側鎖または主鎖構造を改変することにより制御することができる。例えば、PPV系の側鎖を変えることにより、光学ギャップを、500 nmから700 nmまで調整することができる。バンドパス選択を達成する別のアプローチは、バンドパス光学フィルタを、より広いスペクトル応答を有する有機フォトダイオードの前に配置することである。

【0064】

光撮像の応用では、フルカラー検出が対象である場合が多い。これは、センサエレメント（ピクセル）を、液晶ディスプレイ（LCD）カラーディスプレイ技術において通常用いられる応答と同様の、赤（600～700 nm）、緑（500～600 nm）および青（400～500 nm）（R、G、B）スペクトル領域（図4に示される）への応答をそれぞれ有する3つのサブピクセルに分割することにより達成することができる。

【0065】

フルカラー画像センサへの単純であるが有効なアプローチが、図4に示される。このアプローチでは、フォトダイオードマトリクスは、パターニングをしていない活性層の1つのシートからなる。活性領域は、行および列電極により規定される。これらの有機フォトダイオードのスペクトル応答は、可視領域（400～700 nm）全体をカバーするべきである。色選択は、透明電極の前のカラーフィルタパネルにより達成される。可視スペクトル全体をカバーする光応答を有する有機材料またはブレンドは多数ある。例としては、「P3OT」、ポリ（3-（4-オクチルフェニル）チオフェン）などのPT誘導体 [M. R. Andersson, D. Selese, H. Jarvinen, T. Hjertberg, O. Inganas, O. WennerstromおよびJ. E. Osterholm, *Macromolecules* 27, 6503 (1994)]、PTVおよびその誘導体、などがある。

(36)

【0066】

幾つかのカラーフィルタ技術が開発されており、染色、顔料分散、印刷および電着などの液晶技術を用いて作製されるカラーディスプレイに広く使用されている [M. Tani および T. Sugiura, Digest of SID 94 (Orlando, Florida)]。別のアプローチは、光干渉に基づく多層誘電体コーティングを使用する。より優れた安定性のため、顔料分散は、大規模製造に用いられる主要なプロセスになっている。透明電極コーティング (ITO など) を有する設計されたパターンのカラーフィルタパネルは、既存の分野であり、ディスプレイ業界に市販で入手可能である。設計されたパターンは、三角、ストライプ (図4に示されるものと同様) または斜めのモザイクの構成である場合が多い。このタイプの基板は、図4に示されるフルカラー画像センサの製造に用いることができる。

【0067】

本発明により提供される光検出器は、光子自体に加えて、様々なタイプのイオン化粒子に応答するように適合することができる。これは、イオン化粒子に応答して光子を放出するように適合されたシンチレーション材料を光検出器構造に組み込むことにより達成することができる。この材料は、活性層との混和材に存在してもよく、別個の層として存在してもよく、基板または透明電極の部分として存在してもよい。1つの実施例では、このシンチレーション材料は、例えば燐光体層として存在する燐光体である。

【0068】

この構造の装置で検出され得るイオン化粒子の例としては、高エネルギーの光子、電子、X線があり、イオン化粒子は、X線に特有であり、ベータ粒子およびイオン化粒子は、ガンマ線に特有である。深紫外およびX線スペクトル範囲の特定の波長の放射もまた、これらの有機フォトダイオードで直接検出することができる。これらの波長は、内部コア準位 (エネルギー帯) から最も低い空分子軌道 (LUMO) または伝導帯の底部への光学遷移に対応している。

【0069】

光活性材料 (単数または複数) の光吸収ギャップ以下の光子エネルギーの場合

(37)

のIR領域の放射は、低エネルギーのIR光子をより高いエネルギーの可視光子に変換することができる燐光体層により、同様の態様で達成することができる。

【0070】

(発明の応用)

電圧切り換え可能な有機フォトダイオードの発明は、 $x-y$ アドレス指定可能なパッシブダイオードマトリクスに基づく大型で低コストの2D画像センサの製造の基礎を提供する。このタイプのフォトダイオードは、所与の逆バイアスで高い感光性（典型的には、 $30 \sim 300 \text{ mA/W}$ の範囲）を示し、ビルトイン電位に近いバイアス電圧では実質的にゼロの応答を示す。従って、そのようなフォトダイオードの列-行マトリクスにおけるピクセルの行は、選択された行を逆バイアスに設定し、他の行のピクセルをビルトイン電位に近い電圧でバイアスすることにより選択することができる。このようにして、異なる行のピクセルからのクロストークが解消される。選択された行のピクセルの画像情報は、シリアルモードまたはパラレルモードの両方で正しく読み出すことができる。その他の行のピクセルの情報は、対象の行を逆バイアスに設定することにより、順次または選択された態様で読み出すことができる。 $x-y$ アドレス指定可能な有機フォトダイオードマトリクスは、大型に、低製造コストで、所望の形状または可撓性のある基板上に、その他の光学または電子装置とハイブリッド可能に、作製することができる新しいタイプの2D画像センサを提供する。

【0071】

線形ダイオードアレイの場合、ダイオードのアノード（またはカソード）を、共通電極として接続することができる。伝統的な表現は、「共通アノード」または「共通カソード」である。

【0072】

共通アノードの場合、共通アノードは、読み出し回路において一定電圧レベル（例えば、ゼロボルト）に接続される。各ダイオードのカソードは、 V_{on} （ $+1.0 \text{ V}$ など）または V_{off} （ -0.2 V もしくは 0 V など）のいずれかの電圧レベルで読み出し回路に接続される。カソードが正電圧（同じダイオードのアノードよりも高い電位レベル）でバイアスされる場合、ダイオードは逆バイアス状

(38)

態である。

【0073】

共通カソードの場合、共通カソードは、読み出し回路において一定電圧レベル（例えば、ゼロボルト）に接続される。各ダイオードのアノードは、 V_{on} （ $-10V$ など）または V_{off} （ $+0.2V$ もしくは $0V$ など）のいずれかの電圧レベルで読み出し回路に接続される。アノードが負電圧（同じダイオードのカソードよりも低い電位レベル）でバイアスされる場合、ダイオードは逆バイアス状態である。

【0074】

読み出し回路はしばしば、一定電位レベル（ゼロボルトなど）の共通電極で接続される。

【0075】

2Dマトリクスの場合、列電極が走査されるとき、行電極は、所与の電圧レベル（ $0V$ など）に接続される。選択された列は V_{on} でバイアスされ、残りは V_{off} で選択される。読み出し回路は、行電極（ $0V$ などの一定電位レベルを有する）に配置される。この駆動機構では、駆動回路から切断されている電極はない（即ち、どの電極も浮動していない）。選択された列の各ダイオードは（読み出し回路で異なるピクセルからの画像信号の混合が起こらないように、一度に1列しか選択されない） V_{on} を受け、選択されていないダイオードのダイオードは、 V_{off} のままである。各ダイオードのアノード電極は、行電極または列電極のいずれかに接続され得る。

【0076】

従来技術に対する本発明の具体的な利点は、以下のものを含む。

【0077】

(i) 切り換え可能な感光性を有する有機光センサ。選択された逆バイアス電圧で、高感光性をオンに切り換えることができる（典型的には、 $30 \sim 300 \text{ mA/W}$ の範囲）。感光性は、ダイオードが内部電位に対応する電位に近い電圧で外部からバイアスされると、効果的にオフに切り換えることができる。

【0078】

(39)

(i i) 切り換え可能な感光性を有する有機フォトダイオードを用いて製造されるx-yアドレス指定可能な2Dパッシブ画像センサ。適切な電子パルスシーケンスにより、これらのパッシブ画像センサを用いて、クロストークのない読み出しを達成することができる。

【0079】

(i i i) 画像マトリクスをカラーフィルタパネルに結合することにより、または、画像センサマトリクスをカラーフィルタパネル上に直接製造することにより、マルチカラー検出およびフルカラー画像検知を達成することができる。

【0080】

(i v) 有機光検出器アレイは、可溶性共役ポリマーなどの有機材料を用いて作製される装置を特徴付けるその他の公知の利点（剛性または可撓性のある基板上に大面積で所望の形状に製造しやすいこと、室温処理されること、光学、電気光学、光電気または電気装置とハイブリッド化しやすいこと）と組み合わせて、オフィスオートメーション、産業オートメーション、生物医学装置、および大衆消費電子製品において使用される大型で低コストの高ピクセル密度2D画像センサを約束する。

【0081】

(実施例)

実施例1

ITO／ガラス基板14上に溶液から回転鑄造した薄いMEH-PPV膜12の表に5000Åカルシウムコンタクト(13)を蒸着させることにより、電圧切り換え可能なフォトダイオードを製造した。その前に、ガラス基板を、部分的にインジウムスズ酸化物(ITO)のコンタクト層11でコーティングしていた。各装置の活性面積は、 0.1 cm^2 であった。MEH-PPV膜を、室温で0.5% (10mg/2ml) キシレン溶液から鑄造した。MEH-PPVの合成に関する詳細は、文献[F. Wudl、P. M. Allemand、G. Srdanov、Z. NiおよびD. McBranch、Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives、S. R. Marder、J. E. SohnおよびG. D. Stue

(40)

cky編 (American Chemical Society, Washington DC, 1991) p. 683] に見ることができる。溶液の濃度を変えること、スピナーヘッドの回転速度を変えること、および多数のコーティング層を付与することにより、活性層の厚さを調節した。

【0082】

Keithley 236 ソース-測定ユニットを用いて電気データを得た。励起源は、バンドパスフィルタ (中心波長 430 nm、バンド幅 100 nm) でフィルタリングされ且つ 5 mm × 10 mm の均質な照射面積を形成するようにコリメートされたタングステン-ハロゲンランプであった。サンプルでの最大光パワーは、校正されたパワーメータによる測定で 20 mW/cm² であった。強度依存性の測定のために、中性密度フィルタの組を用いた。

【0083】

図6は、430 nm で 20 mW/cm² の照明下でのバイアス電圧の関数としての光電流 (絶対値) の大きさを示す。1. 5 V のバイアスでの光電流は、 $\sim 3 \times 10^{-8}$ A/cm² であり、-10 V の逆バイアスでは、45 mA/W の感光性および 13 % e⁻/ph の量子効率に対応する 9×10^{-4} A/cm² に増加した。2つのバイアス電圧間の感光性の比は 3×10^4 であったため、1.5 V のバイアスでの感光性は、読み出し回路において実際にはゼロであった。この差の程度が、8~12 ビット解像度のアナログ-デジタル (A/D) 変換器を可能にした。

【0084】

光応答は、nW/cm²~数十mW/cm²の測定範囲全体にわたって光強度 ($I^{0.92-1}$) とともにほぼ線形に増加した。20 mW/cm² (測定の中で最高の光強度) で飽和の徴候は観察されなかった。

【0085】

これらの装置でカソードである対向電極 13 (図1参照) に、Al、In、Cu、Ag などのその他の金属も使用した。これらの装置のすべてにおいて、図5に示される感光性と同様の感光性が観察された。フォトダイオードの内部電位に釣り合ったオフ状態電圧は、金属の仕事関数とともに変化した。オフ状態電圧は

(41)

、金属カソードとITOアノードとの間の仕事関数差によって決まる。表1は、幾つかの金属電極を有するMEH-PPVフォトダイオードに見られたオフ状態電圧を示す。

【0086】

本実施例は、逆バイアス下のMEH-PPV有機フォトダイオードで高感光性を達成できることを実証する。所望の感光性は、所定の逆バイアスで達成することができる。感光性は、選択される電極材料に依存する適切なバイアス電圧でオフに切り換えることができる。表1に示されるように、4Vを越える仕事関数を有する空気安定性金属を、有機フォトダイオードの電極に使用することができる。本実施例はまた、ポリマーフォトダイオードの広いダイナミックレンジ、即ち、マルチグレーレベルでの画像検出を可能にするのに十分なダイナミックレンジを実証する。

【0087】

【表1】

表1：ITO/MEH-PPV/金属フォトダイオードのオフ状態電圧

金属カソード	Ca	Sm	Yb	Al	In	Ag	Cu	
V_{off} (V)		1.5	1.5	1.5	1.1	0.9	0.7	0.4

【0088】

実施例2

実施例1の装置を、可撓性のあるITO/PET基板上に製造した。基板として用いたPETシートの厚さは、5～7ミル（150～200mm）であった。同様の装置性能が観察された。

【0089】

本実施例は、電圧切り換え可能な有機フォトダイオードを、特定の応用の特別な要求を満たすために、薄い構造、可撓性のある形、または所望の形状に製造できることを実証する。

【0090】

実施例3

(42)

実施例1の装置を、ガラスおよびPET基板上に製造した。これらの装置では、ITOアノード11の代わりに、有機導電コーティング、または、導電有機膜でオーバーコーティングされたITOを使用した。有機電極として、PANI-CSAおよびPEDT/PSSを使用した。PANI-CSA層を、m-クレゾール溶液から回転 casting した[PANI溶液およびPANI-CSA膜の調製についての詳細は、米国特許第5,232,631号に開示されている]。PEDT-PSS膜を、Bayerにより供給された水性分散液(1.3%W/W)[Bayer試作品TPAI4071]から casting した。合成についての詳細は、文献[G. HeywangおよびF. Jonas、Adv. Materials 4、116(1992)]に見ることができる。次いで、 casting 膜(cast film)を、真空オーブンまたはN₂ドライボックスの中で、50~85℃で数時間焼成した。PEDT/PSSの場合、膜を、最後に、100℃を越える温度で数分間焼成し、乾燥プロセスを終了した。導電ポリマー電極の厚さを、数百オングストロームから数千オングストロームに制御した。

【0091】

PANI-CSAおよびPEDT-PSSからのデータを含む、ポリマーアノード電極の光透過スペクトルが、図7に示される。図7には、通常の人間の目のスペクトル応答V(λ)も示される。データは、これらの有機導電電極を可視スペクトル範囲での応用の光センサに使用できることを示す。さらに、PEDT-PSS電極はまた、紫外部(250~400nm)および近赤外部に使用できる。従って、ポリマー電極は、フルカラー(白色またはR、G、B三色)検出を有する光センサに使用することができる。

【0092】

PANI-CSAまたはPEDT-PSSだけを用いて作製される電極に加えて、ITO/PANI-CSAおよびITO/PEDT-PSS二重層電極を用いて装置を製造した。これらの場合、光透過を最大にするために、ポリマー電極を薄い層(数百オングストローム単位の厚さ)で casting した。二重層電極を有する有機発光装置は、キャリア注入および装置安定性などの、装置性能の向上を実証している。例は、米国特許出願シリアル番号第08/205,519号および同

(43)

第08／609，113号に示されている。

【0093】

有機アノード電極または二重層電極を有する装置の感光性は、図6に示される感光性と同様であった。即ち、 -5 V から約 -10 V の範囲の逆バイアス電圧で、数十 mA/W であった。

【0094】

本実施例は、導電ポリマー材料をフォトダイオードおよび画像センサの電極材料として使用できることを実証する。これらのプラスチック電極材料は、有機光センサを可撓性のある形または折り畳み可能な形に製造する機会を提供する。本実施例はまた、界面特性および装置性能を改変するために、金属－酸化物透明電極（ITOなど）と活性層との間にポリマー電極を挿入できることを実証する。

【0095】

実施例4

実施例1の装置を繰り返した。活性層のピンホール欠陥を通るリーク電流を減らすために、ITO層とMEH-PPV層との間に薄いバッファ層を挿入した。バッファ層に使用した材料は、PAZ、TPD（化学蒸着により調製した）およびPVK（シクロヘキサノン溶液から casting した）である。バッファ層の厚さは、 $100\sim 500\text{ \AA}$ であった。これらの装置の光応答は、図6に示される光応答と同様であった。しかし、これらの装置では、暗電流（活性層のピンホールのため、ミクロショートから頻繁に引き起こされる）の大きさが減少した。これらの短絡のない装置では、直流動作下で 10 nW/cm^2 という小さい光子束が検出された。これらの装置では、オフ状態電圧は、実施例1の装置よりもわずかに高い $1.6\sim 1.7\text{ V}$ であった。

【0096】

本実施例は、装置短絡を低減するため、および、弱い光への装置応答を向上するために、活性層とコンタクト電極（単数または複数）との間にバッファ層を挿入できることを実証する。このバッファ層は、化学蒸着により有機分子からなっているとしてもよく、ウェット casting プロセスによりポリマー材料からなっているとしてもよい。

(44)

【0097】

実施例5

実施例1の装置を繰り返した。活性材料MEH-PPVを、アニオン界面活性剤Li-CO436と、0、1、5、10および20%のモル比でブレンドした。Li-CO436を、Phone-Poulenc Co. により供給されたAlipalCO436（アンモニウム塩ノニルフェノキシエーテルサルフェート）からの置換反応により合成した[Y. Cao、米国特許出願シリアル番号第08/888,316号]。Alをカソードとして使用した。ブレンドされたLi-CO436を用いた装置では、感光性が高められた。例えば、MEH-PPV:Li-OC436（10wt%）を用いて作製された装置では、Li-OC436を使用せずに作製された同様の装置と比べて、光電流が2のファクタだけ増加した。さらに、オフ状態電圧は、ITO/MEH-PPV/Al装置（実施例1参照）の1.1Vから、ITO/MEH-PPV:Li-OC436（20%）/Al装置の1.5Vに変わった。同様の効果は、ITO/MEH-PPV/Li-OC436/Al構造を有する装置でも観察された。

【0098】

本実施例は、感光性およびオフ状態電圧などの装置性能を改変するために、有機添加物を活性層に付加してもよく、活性層とコンタクト電極との間に挿入してもよいことを実証する。

【0099】

実施例6

電圧切り換え可能なフォトダイオードを、図1に示される構造と同様のITO/MEH-PPV:PCBM/金属の構造に製造した。PCBM（C₆₀誘導体）が、ドナー-アクセプタ対のアクセプタとしての役割を果たし、MEH-PPVが、ドナーとしての役割を果たした。これらの装置の活性面積は、 $\sim 0.1\text{ cm}^2$ であった。0.8%MEH-PPVおよび2%PCBM/キシレン溶液を2:1の重量比で混合することにより、ブレンド溶液を調製した。この溶液は、透明で均一であり、室温で処理可能であった。溶液を、N₂ボックス中で1.5年を越える期間保存したが、凝集または相分離は観察されなかった。活性層を、溶液

(45)

から1000～2000 rpmで回転鋳造した。典型的な膜厚は、1000～2000 Åの範囲であった。Ca、Al、Ag、CuおよびAuを、対向電極13として使用した。各々の場合、膜を、真空蒸着により1000～5000 Åで堆積させた。

【0100】

図8は、暗闇中および光照明下でのITO/MEH-PPV:PCBCR/Al装置のI-V特性を示す。ブレンド膜の厚さは、～2000 Åであった。暗電流は、3 V以下の電圧で～1 nA/cm²で飽和し、次いで、高バイアス電圧(>E_g/e)で超線形に増加した。ツェナートンネリングが、この影響を説明することができる。光電流を測定した。0.65 Vでの光電流は、～1×10⁻⁷ A/cm²であり、-10 Vのバイアスで5×10⁻⁴ A/cm²に増加した。オン-オフ比は、～5000であった。より薄いブレンド膜を有する装置は、感光性の向上と、より高いオン-オフ比とを示した。同様の感光性が、その他の金属を対向電極として製造した装置でも観察された。これらは、Ag、Cu、Ca、SmおよびPbなどであった。

【0101】

C₆₀などのその他の有機分子を、光アクセプタとして使用した。その他の混合物を、C₆₀誘導体PCBMを用いて調製した。1,2-ジクロロベンゼン溶液から処理したMEH-PPV:PCBMから、より高い感光性が観察された。感光性は、-2 Vでバイアスしたとき、430 nmで0.2 A/Wに達した。

【0102】

本実施例は、ドナーポリマーをC₆₀などの分子アクセプタとブレンドすることにより、感光性をさらに向上できることを実証する。高感光性は、比較的低いバイアスおよび低い電界(～10⁵ V/cm)で達成することができる。本実施例はまた、内部ビルトイン電位(Alカソードの場合、～0.65 V)の釣り合いをとる電圧で装置をバイアスすると、感光性をほぼゼロに切り換えることができることを実証する。本実施例のデータは、ポリマーフォトダイオードの低い暗電流レベルのため、ポリマーフォトダイオードを、数十nW/cm²の強度レベルまでの弱い光を検出するために使用できることを示す。従って、ポリマーフォト

(46)

ダイオードは、 nW/cm^2 から $100\text{mW}/\text{cm}^2$ まで6オードよりも多くの大きさにわたるダイナミックレンジを有する。

【0103】

実施例7

実施例6の製造プロセスと同様の製造プロセスを用いて、実施例6の装置と同様の装置を、 $4.5\text{cm} \times 4\text{cm}$ (18cm^2) および $3.8\text{cm} \times 6.4\text{cm}$ (24.3cm^2) のガラス/I TO基板およびPET/I TO基板を用いて製造した。図8に示されるI-V特性と同様のI-V特性が観察された。可撓性のあるPET基板を用いて作製されたフォトダイオードを、その感光性を変えずに、円形に曲げた。

【0104】

本実施例は、高感度の電圧切り換え可能な光センサを大型に製造できることを実証する。可撓性のあるPET基板を用いると、光センサを、光学、物理学および生物医学の分野の特殊な要求のために所望の形状に曲げることができる。

【0105】

実施例8

MEH-PPV:CN-PPV、即ち、ドナー相およびアクセプタ相として2つのポリマーを有するポリブレンド、からなる活性層を用いて、実施例6の装置と同様の装置を繰り返した。CaおよびITOをそれぞれカソード電極およびアノード電極として使用した。図8に示されるI-V特性と同様のI-V特性が観察されたが、オフ状態電圧は、ドナー相とアクセプタ相との間の電位障壁の変化から予想されるように、 $\sim 1.2\text{V}$ に変わった。

【0106】

実施例9

セキシチオフエン(6T):PCBCR、即ち、ドナー相およびアクセプタ相として2つの有機分子を有するブレンド、からなる活性層を用いて、実施例6の装置と同様の装置を繰り返した。図8に示されるI-V特性と同様のI-V特性が観察された。

【0107】

(47)

実施例8および実施例9は、電圧切り換え可能なフォトダイオードの活性層が、実施例6で実証されるようなポリマー／分子ブレンドに加えて、有機分子のブレンドであってもよく、共役ポリマーのブレンドであってもよいことを実証する。これらの実施例のデータはまた、実施例1のデータとともに、Caなどの所与のカソードの場合に、オフ状態電圧が、活性材料の電子構造とともに変化することを実証する。

【0108】

実施例10

ITO／P3OT／Au構造の活性層としてP3OTを用いて、電圧切り換え可能な有機フォトダイオードを製造した。暗闇中および光照明下でのI－V特性が、図9に示される。Auの仕事関数がITOよりも高いため、これらの装置において、Au電極はアノードとしての役割を果たす。正バイアスは、より高い電位がAu電極に付与されるように規定された。光は、カソード（ITO）電極から入射した。この実験では、633nmのHe－Neレーザを、10mW／cm²の光子密度を有する照明源として使用した。

【0109】

このフォトダイオードのビルトイン電位を、ほぼゼロボルトに低減した。従って、フォトダイオードのオフ状態は、ゼロボルトに近い電圧に変わった。－12Vでの光電流は、1mA／cm²であり、これは、ゼロバイアスでの光電流の10⁴倍であった。同様の装置において、 1.5×10^5 以上の比 $I_{ph}(-12V) / I_{ph}(0)$ の値が実現されている。633nmでの感光性は、 $\sim 20\% \text{ ph} / e1$ の量子効率に対応する $\sim 100 \text{ mA} / \text{W}$ であった。テスト範囲での暗電流は、 $5 \times 10^{-7} \text{ A} / \text{cm}^2$ よりも低かった。光電流／暗電流比は、広いバイアス範囲（－4～－12V）にわたって1000よりも大きかった。

【0110】

本実施例は、活性材料および電極材料の適切な選択により、フォトダイオードのオフ状態を変えることができることを実証する。この電圧は、ゼロボルトに近い電圧に設定することができる。このタイプのフォトダイオードを用いて製造されるフォトダイオードマトリクスは、単極性のパルス列により駆動することがで

(48)

き、それにより、駆動回路が簡略化される。大きいオン／オフスイッチング比と、大きい光電流／暗電流比とにより、フォトダイオードを、高ピクセル密度および多数のグレーレベルとを有するx-yアドレス指定可能なパッシブマトリクス of 製造に使用することが可能になる。

【0111】

実施例11

7行および40行で2次元フォトダイオードマトリクスを製造した。ピクセルサイズは、 $0.7\text{ mm} \times 0.7\text{ mm}$ であった。行電極と列電極との間の空間は、 1.27 mm ($0.05''$) であった。合計活性面積は、 $\sim 2'' \times 0.35''$ であった。ピクセルからの典型的なI-V特性が、図10に示される。研究所の天井の蛍光灯からの白色光を、 $\sim \text{数十 } \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の強度を有する照明源として使用した。これは、文書スキャナで使用される光強度よりもはるかに弱い。

【0112】

本実施例は、ピクセル化されたフォトダイオードマトリクスを、短絡およびクロストークを伴わずに製造できることを実証する。本実施例はまた、これらの装置を、 $1\text{ マイクロワット}/\text{cm}^2$ 以下の光強度を有する応用に使用できることを実証する。従って、ポリマーフォトダイオードマトリクスは、比較的弱い光条件下での画像応用の場合に実用的である。

【0113】

実施例12

フォトダイオードマトリクスの走査機構を開発した (図11参照)。感光性が強い電圧依存性を有するため、2Dフォトダイオードマトリクスのピクセルの列は、隣接する行のピクセルを入射光に鈍感なままにして、適切な電圧バイアスで選択し、そしてオンにすることができる。そのような動作下で、物理的なM行、N列の2Dマトリクスは、列間のクロストークがないN個の分離されたMエレメント線形ダイオードアレイに縮小される。これは、以下のような次元の減少により2D積分を解く際に用いられる概念を思い出させる。

【0114】

【数2】

(49)

$$\int f(x,y) dx dy = \int g(x) dx \int h(y) dy.$$

【0115】

そのような2Dパッシブフォトダイオードアレイを用いると、マトリクスの各列を走査するパルス列で画像を読み出すことができる。

【0116】

図11は、7×40フォトダイオードマトリクスにおける電圧分布の瞬間「スナップショット」を示す。特定の時間tに、列1のピクセルを除くすべてのピクセルを+0.7Vでバイアスした。高感光性（数千mA／ワット）を達成するように、列1のピクセルはすべて−10Vでバイアスした。列1の各ピクセルの情報は、パラレル（N個のチャネル変換回路およびA／D変換器を用いる）またはシリアル（N個のチャネルアナログスイッチを用いる）シーケンスの両方で読み出された。その他の列のピクセルは、列バイアスを+0.7Vから−10Vに順次切り換えることにより選択した。列選択には、デジタルシフトレジスタを使用した。

【0117】

ドライバ回路を簡略化するために、光センサを0Vと逆バイアス電圧（−2〜−10V）との間でオンおよびオフに切り換えることができることが好ましかった。そのような単極性の電圧切り換え可能なフォトダイオードは、実施例10に示されるように、ITO／P3OT／Auで実証された。

【0118】

実施例13

マルチグレーレベルの画像を選択し、その画像を、実施例12で説明された走査機構に従って7×40フォトダイオードマトリクスで走査した。最初の画像と、読み出し画像とを、写真で記録した。読み出し画像は、優れた忠実度で最初の画像を再現した。

【0119】

本実施例は、電圧切り換え可能なフォトダイオードを、図3に示されるような列一行マトリクスのピクセルエレメントとして使用できることを実証する。各ピ

(50)

クセルのフォトダイオードは、列および行電極から効果的にアドレス指定することができる。多数のグレーレベルを有する画像情報を、歪みを伴わずに読み出すことができる。

【0120】

実施例14

実施例10の装置と同様の装置を製造し、 -15 V の逆バイアスで、これらの装置のスペクトル応答を測定した。データは、図12に示される。従来の無機フォトダイオードでは短波長で感度が有意に減少するのに対し、P3OTフォトダイオードは、 630 nm よりも短い波長で比較的平坦な応答を示した。 350 nm 以下の波長で感度が明らかに減少しているのは、主として、ITOでコーティングされたガラス基板の透過カットオフのためである。 -15 V のバイアスの場合、 540 nm での感度は、 0.35 A/W ($\sim 80\% e/h$ の量子収率)に達した。これは、UV増強Siダイオードで得られる値と同じ値である。 400 nm 以下のUV領域で、同様の感光性値が続いた。

【0121】

本実施例は、近紫外および可視スペクトル全体を同時にカバーする応答を有する高感光性有機フォトダイオードを実証する。

【0122】

実施例15

人間の眼の視覚応答 $V(\lambda)$ と同様の応答を達成するために、電圧切り換え可能なフォトダイオードを製造した。これらの装置は、実施例15に示される装置と同様の装置のガラス基板のフロントパネル上に長波長通過フィルタをコーティングすることにより製造した。本実施例のコーティング材料は、 230°C で前駆体膜から変わるPPVの層であった。フィルタ付きおよびフィルタなしの装置の光応答が、図13aに示される。比較のために、人間の眼の視覚応答 $V(\lambda)$ (図13b参照)と、PPV光学フィルタの透過率とが示される。P3OTダイオードの光応答は、 560 nm よりも長い波長で、 $V(\lambda)$ とぴったりと一致したが、PPVフィルタの光透過率は、 450 nm と 550 nm との間の広い範囲にわたって $V(\lambda)$ に従った。

(51)

【0123】

本実施例は、本質的に $V(\lambda)$ と等価な視覚応答を有するポリマー光検出器であって、光工学および生物物理学／生物医学の応用において非常に重要なポリマー光検出器を実証する。

【0124】

実施例16

ポリブレンドMEH-PPV: C₆₀を用いて、ソーラーブラインドUV検出器を製造した。ITOおよびAlを、アノード材料およびカソード材料として使用した。これらの装置を、Melles Griot Inc. から購入したUVバンドパスフィルタ（製品No. 03 FCG 177）上に製造した。図14は、-2Vで動作するUV検出器のスペクトル応答を示す。比較のために、ITO／ガラス基板上のMEH-PPV: C₆₀フォトダイオードのスペクトル応答と、UV増強Siフォトダイオードの応答とをプロットした。このデータは、ポリマーUV検出器が、300～400nmのUV照射に敏感であり、UV増強シリコンフォトダイオードの感光性に匹敵する～150mA/Wの感光性であったことを示す。データはまた、MEH-PPVフォトダイオードの光応答が光学バンドパスフィルタにより抑制された（10³分の1を越える（over 10³ times））ことを示す。

【0125】

本実施例は、電圧切り換え可能な有機フォトダイオードをUV高周波数通過光学フィルタと一体にすることにより、高感度ソーラーブラインドUV検出器を製造できることを実証する。

【0126】

実施例17

活性層が薄いPTV層であることを除いて、実施例14を繰り返した。PTVフォトダイオードのスペクトル応答は、図15aに示される。このスペクトル応答は、300～700nmの範囲をカバーする。即ち、可視範囲全体にわたっている。バンドパスフィルタまたは長波長フィルタを検出器の前に挿入することにより、選択された色の検出を達成した。図15bは、カラーフィルタのパネルと

(52)

P T V フォトダイオードのアレイとを用いて作製された青色ピクセル、緑色ピクセルおよび赤色ピクセルの応答を示す。対応するR、G、Bカラーフィルタの透過率は、図15cに示される。

【0127】

本実施例は、ポリマー画像センサをカラーフィルタのパネルに結合することにより、可視スペクトル全体をカバーする応答を有するポリマーフォトダイオードマトリクスのパネルを用いて、R、G、B色認識を達成できることを実証する。

【0128】

実施例18

図5に示されるアプローチに従って、赤、緑および青（R、G、B）色検出を達成した。活性層に使用した材料は、500 nmの長波長カットオフを有するP P V、600 nmの長波長カットオフを有するポリ（ジヘキシルオキシフェニレンビニレン）「PDHPV」、および700 nmの長波長カットオフを有するP T Vである。前駆体の形の溶液から、1000 Å～3000 Åの厚さの膜を鋳造した。共役形への変換を、150～230℃の温度で行った。このようにして形成された共役膜は、有機溶媒に不溶であった。従って、単一の基板上にこれらの材料をドットまたはストリップ形状にパターニングすることは、標準のフォトリソグラフィ、スクリーン印刷、などを用いて達成することができる。これらのフォトダイオードの正規化光応答は、図16aに示される。この実験では、可視部で光学的に透明で且つUV部で不透明なITO／ガラス基板を使用した。

【0129】

赤および緑の選択的な色検出は、これらのフォトダイオードからの信号の微分により達成された（この演算は、読み出し回路で容易に行うことができる）。これらのフォトダイオードの応答差は、図16bに示される。赤色検出（600～700 nmの応答を有する）は、PDHPVフォトダイオードからの信号から、P T Vフォトダイオードからの信号を引くことにより達成された。緑色検出（500～600 nmの応答を有する）は、P P V信号からPDHPV信号を引くことにより達成された。青色検出は、P P Vフォトダイオードから直接得られた。

【0130】

(53)

本実施例は、均一な光学特性を有する基板上に3つの感光材料をパターンニングすることにより、R、G、Bの選択された色の検出およびフルカラー画像センサを達成できることを実証する。

【0131】

実施例19

共役ポリマーであるポリ(p-フェニルビニレン)PPVを光活性材料として、電圧切り換え可能なフォトダイオードを製造した。非共役前駆体溶液からITO基板上にPPV膜を回転 casting し、次いで、これらのPPV膜を、200～230℃で3時間加熱することにより共役形に変えた。Alを背面電極として使用した。活性面積は、 $\sim 0.15 \text{ cm}^2$ であった。暗闇中および照明下でのこのフォトダイオードのI-V特性は、図17に示される。光電流/暗電流比は、数mW/cm²の白色光照明の場合、 10^4 の範囲である。例えば実施例1のフォトダイオードで観察された暗電流と比べて、比較的低い暗電流が順バイアスで観察された。これは、図17に示されるように、順バイアスおよび逆バイアスの両方での光検出を可能にする。外部バイアス電圧を変えることにより、感光性をオンおよびオフに切り換えることができる。例えば、白色（またはUV）光照明下では、+5Vまたは-5Vでの光電流は、+0.95V（または0.3V）での光電流の2000倍である。

【0132】

本実施例は、順バイアス（オフ状態に対応する電圧付近を越える）または逆バイアスを付与することによりフォトダイオードをオンに切り換えることができることを実証する。両方のスイッチ極性で動作可能なフォトダイオードは、ある特定の回路設計および応用において有用である。

【0133】

実施例20

活性層としてヘテロ接合構造を有する電圧切り換え可能なフォトダイオードを製造した。これらのフォトダイオードは、ITO/ドナー層/アクセプタ層/金属構造を有していた。ドナー層に使用した材料は、MEH-PPVおよびPPVである。アクセプタ層に使用した材料は、物理蒸着により配置されたC₆₀と、ド

(54)

ロップ casting) または回転 casting) により配置された PCBM および PCBCR とである。MEH-PPV/C₆₀ フォトダイオードについてのデータセットは、図 18 に示される。

【0134】

これらの装置では、多数の接合が観察された。 ~ -0.5 V のビルトイン電位 (順バイアスは、ITO への正バイアスとして割り当てられた) は、暗闇中で得られた $I-V$ 曲線に見られた。他の接合は、装置が照明されたときに現れた。全体的な有効バリアは、 ~ 0.15 V (符号が変わる) である。光電流/暗電流比は、広いバイアス範囲にわたって 10^4 であった。電圧切り換え可能な感光性は、順バイアスおよび逆バイアスの両方で見られた。例えば、光電流のオン/オフ比は、 $+2$ V と $+0.15$ V との間のバイアスで $\sim 10^3$ である。

【0135】

本実施例は、電圧切り換え可能なフォトダイオードを、異なる電子構造を有する 2 つ (またはそれ以上) の有機半導体を用いてヘテロ接合の形で製造できることを実証する。これらの装置では、順バイアスおよび逆バイアスの両方で感光モードを達成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

回路に組み立てられる本発明の電圧切り換え可能なフォトダイオード 10 の概略断面図である。光電流は、ループに挿入された流速計により読み出すことができる。

【図 2】

逆の構成の電圧切り換え可能なフォトダイオード 20 の概略断面図であり、逆の構成とは、透明電極が活性層の自由面に接する構造を指す。

【図 3】

電圧切り換え可能なフォトダイオードの $x-y$ アドレス指定可能なパッシブマトリクスからなる 2D 画像センサ 30 の概略分解図である。

【図 4】

カラーフィルタパネルに結合された $x-y$ アドレス指定可能なフォトダイオー

(55)

ドマトリクスを用いて作製されるフルカラー画像センサ40の概略分解図である。

【図5】

各フルカラーピクセルが700nm、600nmおよび500nmなどの異なる長波長カットオフを有する3つの感光材料からなるx-yアドレス指定可能なフォトダイオードマトリクスを用いて作製されるフルカラー画像センサ50の概略分解図である。

【図6】

ITO/MEH-PPV/Ca装置におけるバイアス電圧の関数としての光電流のグラフ図である。

【図7】

PANI-CSAおよびPEDT-PSS導電ポリマー電極の伝送特性を示すとともに、人間の眼の視覚応答 $V(\lambda)$ も示すグラフ図である。

【図8】

ITO/MEH-PPV:PCBM/Alフォトダイオードの光電流(丸)および暗電流(四角)のグラフ図である。光電流は、 $\sim 10\text{mW}/\text{cm}^2$ の強度の白色光の下で得た。

【図9】

暗闇(丸)の場合および633nmで $\sim 10\text{mW}/\text{cm}^2$ で照射された場合(四角)のITO/P3OT/Auフォトダイオードの電流-電圧特性のグラフ図である。

【図10】

暗闇(線)および室内灯照明下(丸)で 7×40 フォトダイオードマトリクスの行電極と列電極との間で測定されたI-V特性のグラフ図である。

【図11】

7×40 フォトダイオードマトリクスの駆動機構の概略図である。これは、ITO/MEH-PPV:PCBM/Agの切り換え可能なフォトダイオードに関して説明される。

【図12】

(56)

P3OTを用いて作製される電圧切り換え可能なフォトダイオードの光応答のグラフ図である。

【図13a】

人間の眼のスペクトル応答をシミュレートしたスペクトル応答 $V(\lambda)$ を有する電圧切り換え可能なフォトダイオードの光応答のグラフ図である。

【図13b】

図13aに対応する視覚応答 $V(\lambda)$ および長波長通過フィルタの透過率のグラフ図である。

【図14】

-2Vで動作するソーラーブラインドUV検出器のスペクトル応答のグラフ図である。比較のために、ITO／ガラス基板上のMEH-PPV:C₆₀フォトダイオードの光応答と、UV増強Siフォトダイオードの光応答とが、プロットされている。

【図15a】

PTVフォトダイオードの応答のグラフ図である。

【図15b】

カラーフィルタパネルに結合されたPTVフォトダイオードからなるR、G、B光センサの光応答のグラフ図である。

【図15c】

図15aおよび図15bにグラフで示されるデータの生成に使用されるカラーフィルタの透過率のグラフ図である。

【図16a】

PPV（白抜き四角）、PDHPV（白抜き丸）およびPTV（黒丸）を用いて作製されたフォトダイオードの正規化スペクトル応答のグラフ図である。

【図16b】

図16aのダイオード応答から得られる赤、緑および青色検出のグラフ図である。

【図17】

暗闇および照明下でのPPVフォトダイオードのI-V応答を示すグラフ図で

(57)

ある。

【図18】

暗闇および照明下でのフォトダイオードのI-V応答を示すグラフ図である。
光活性層は、ドナー／アクセプタ二重層構造である

【図1】

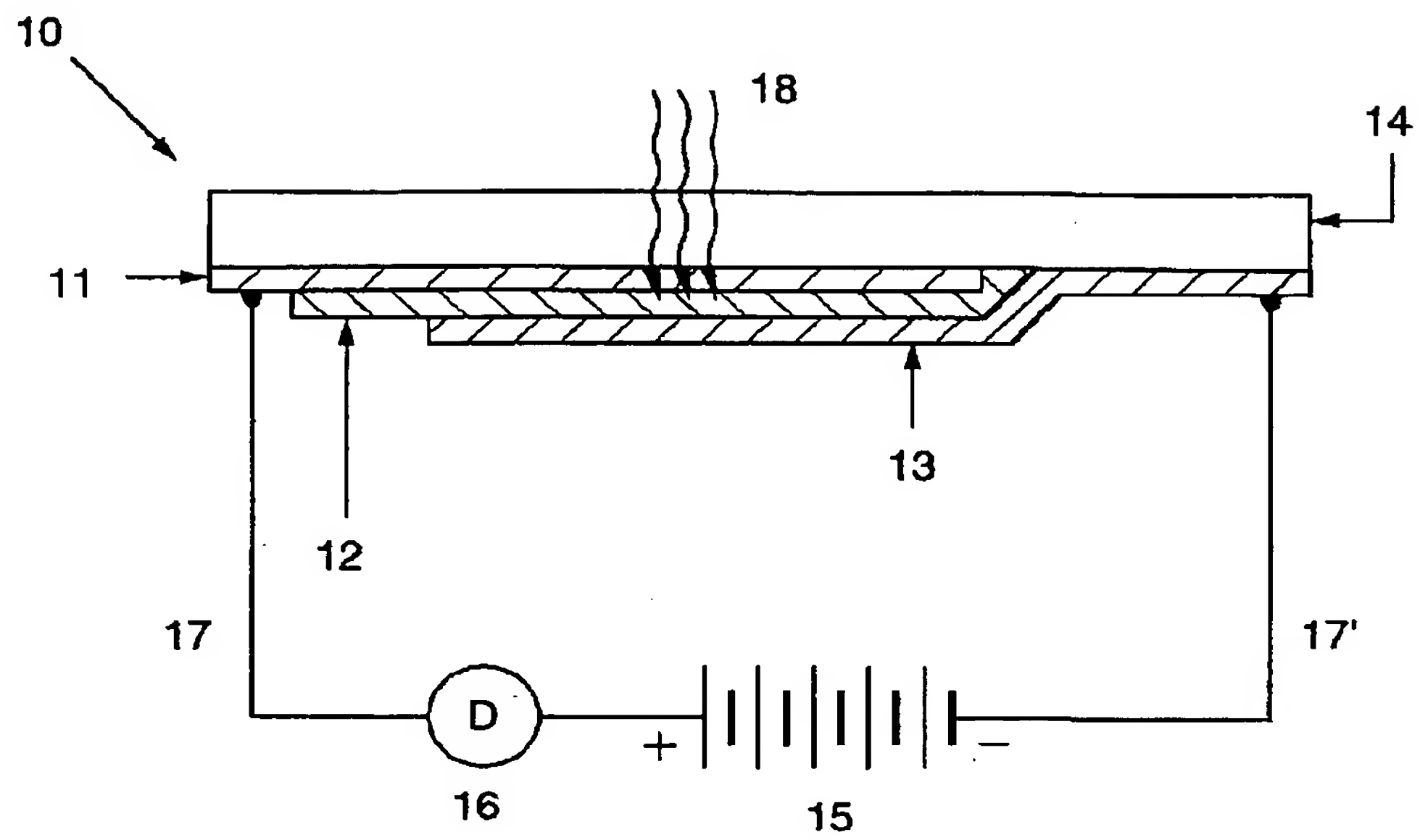


FIG. 1

(58)

【図2】

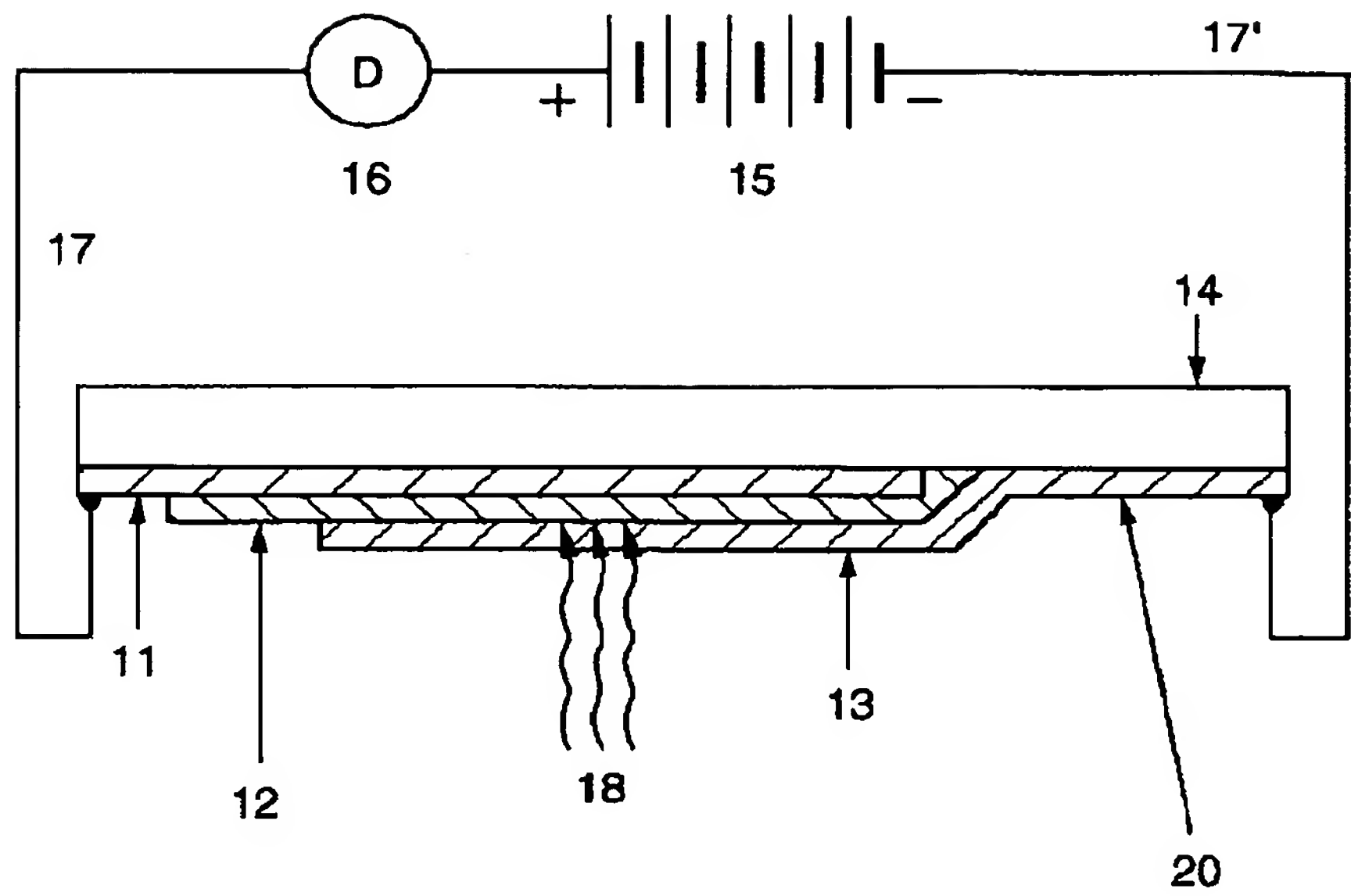
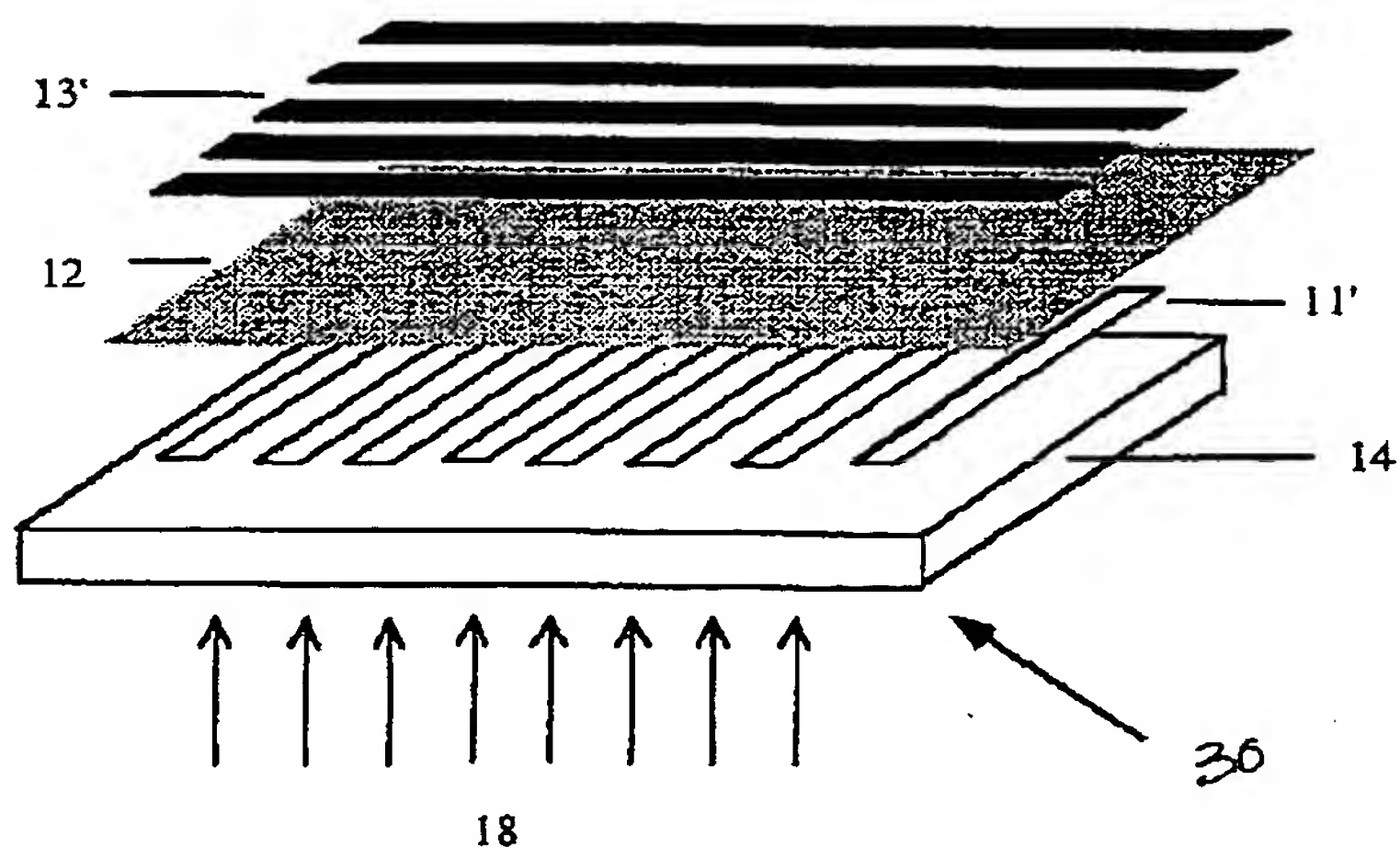


FIG. 2

【図3】

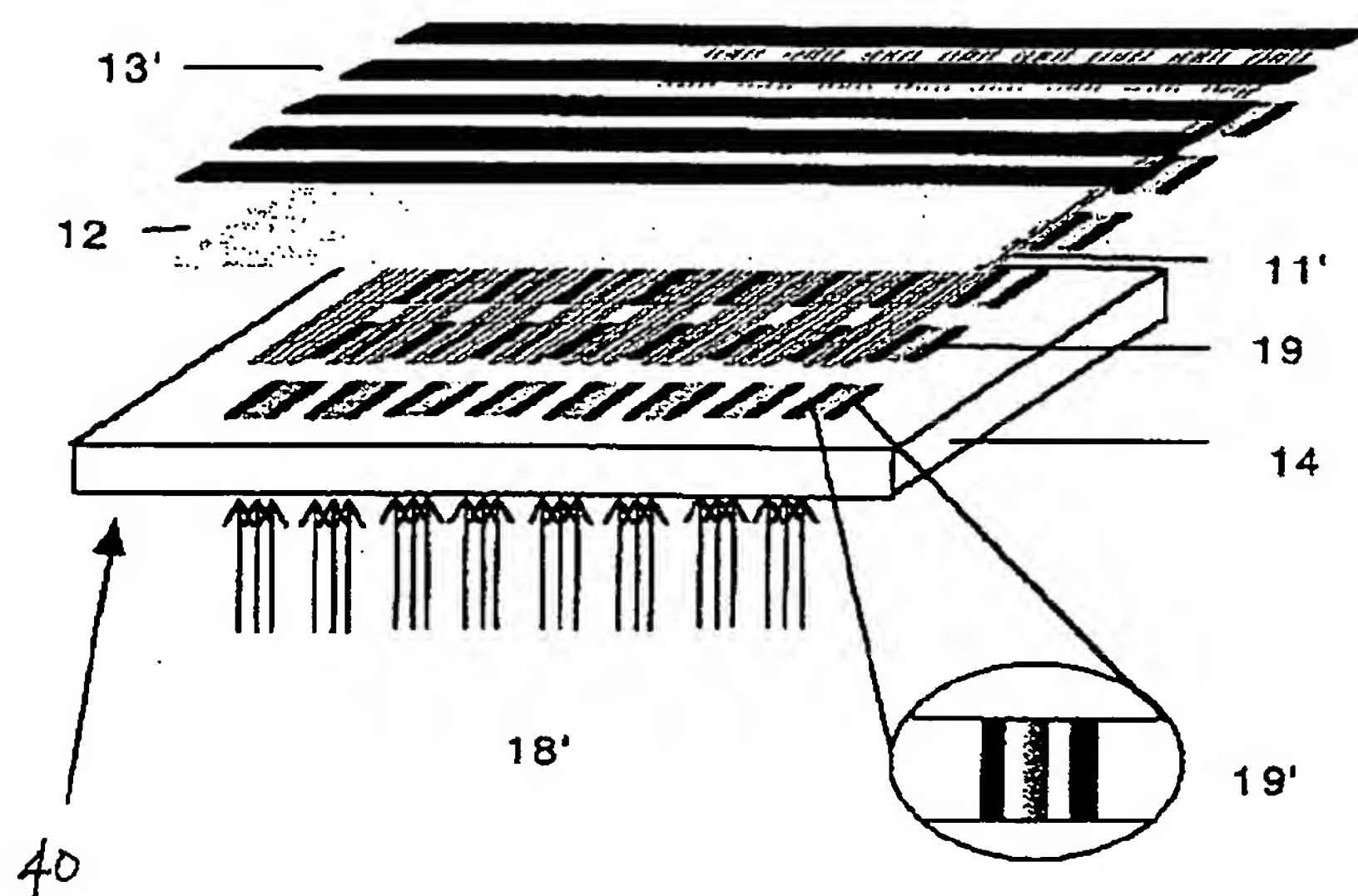
Fig. 3



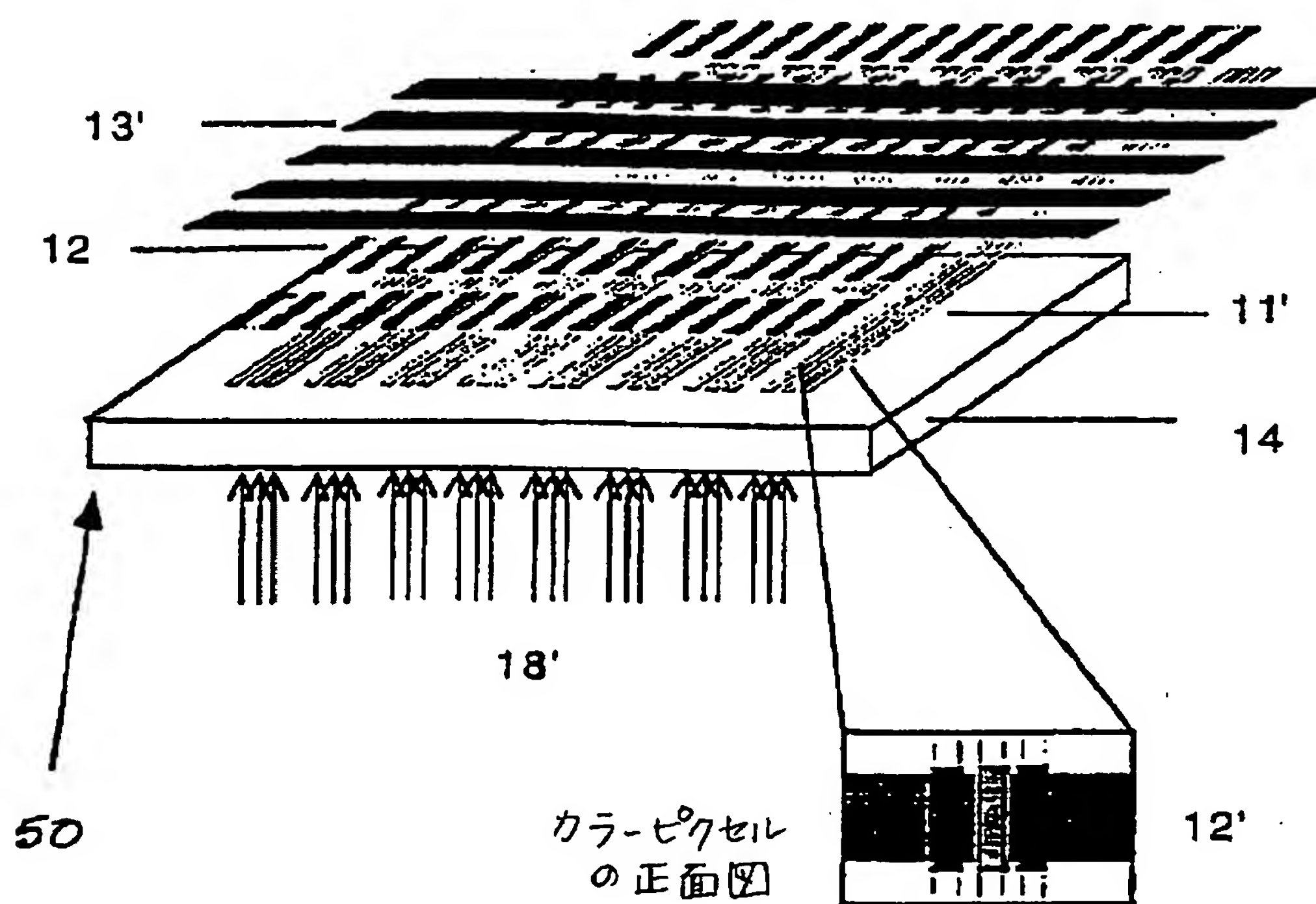
(59)

【図4】

Fig. 4

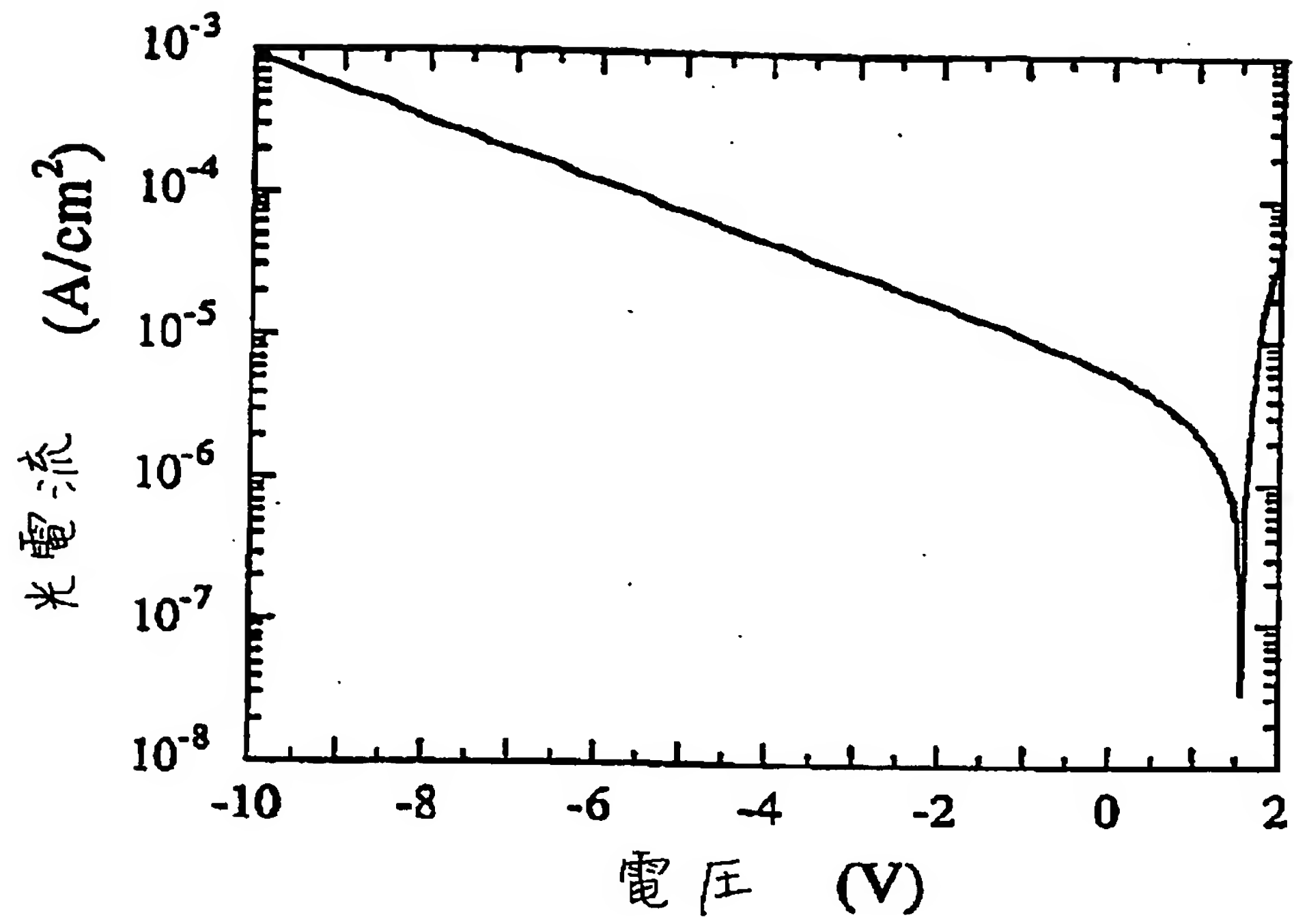


【図5】

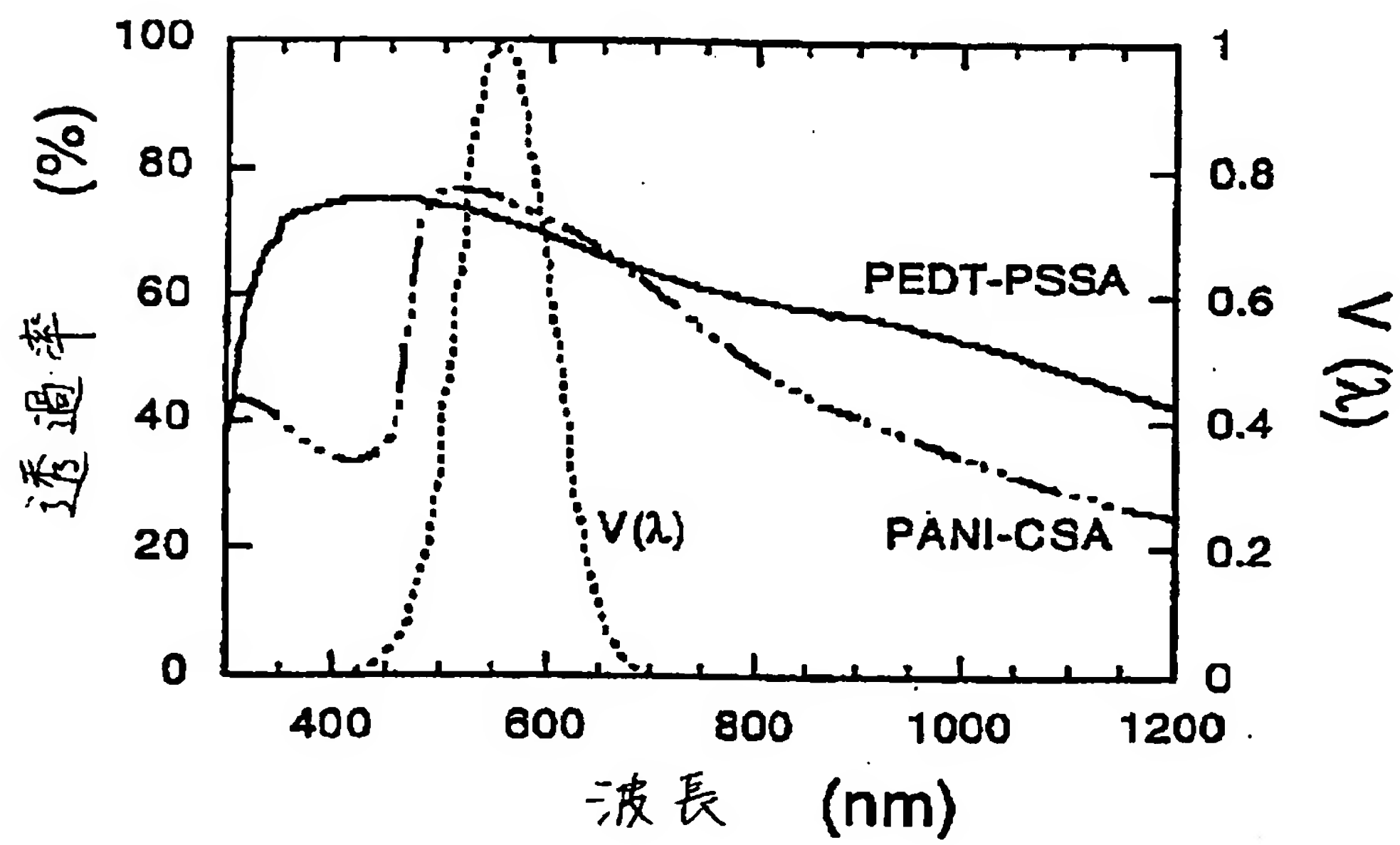


(60)

【図6】

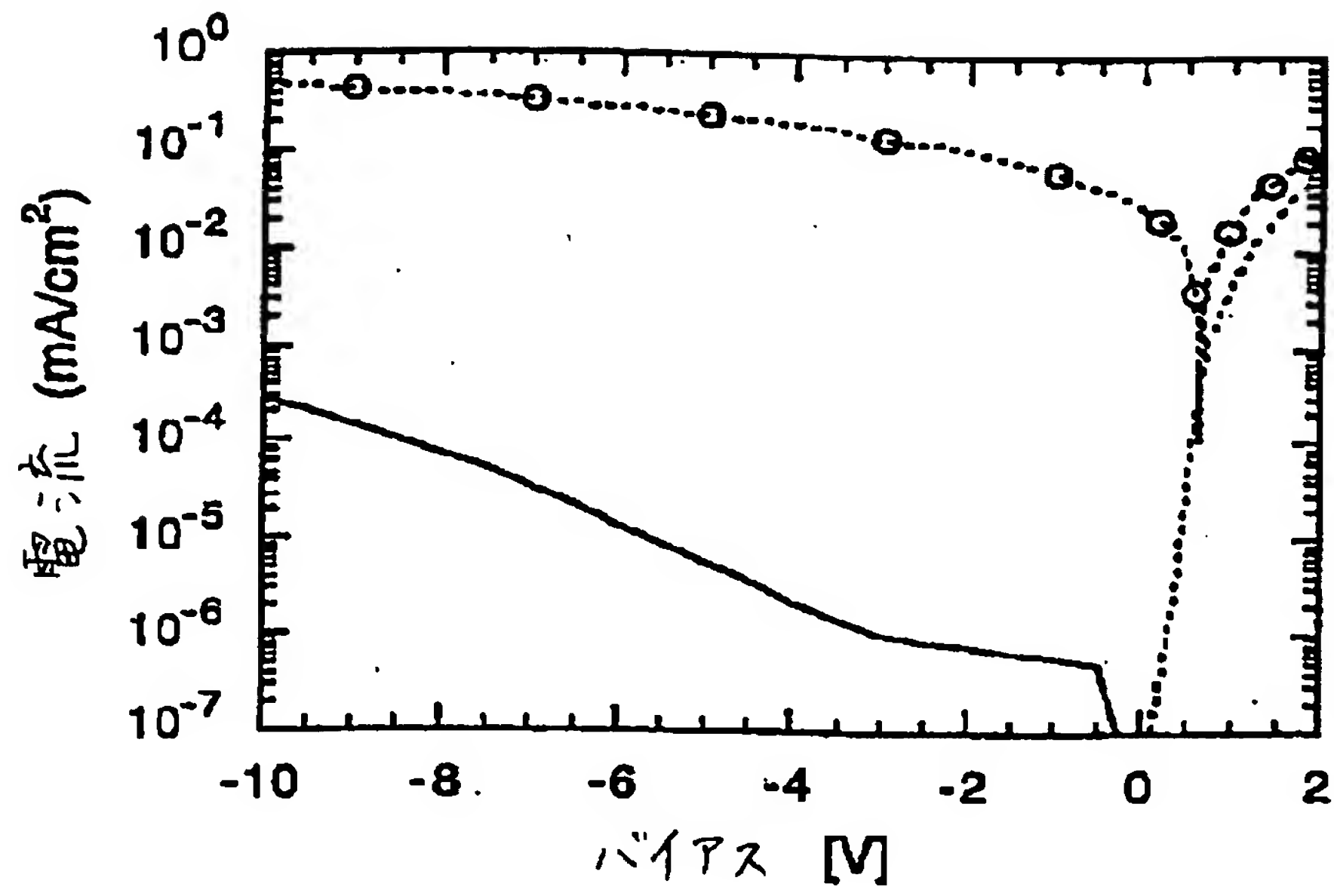


【図7】

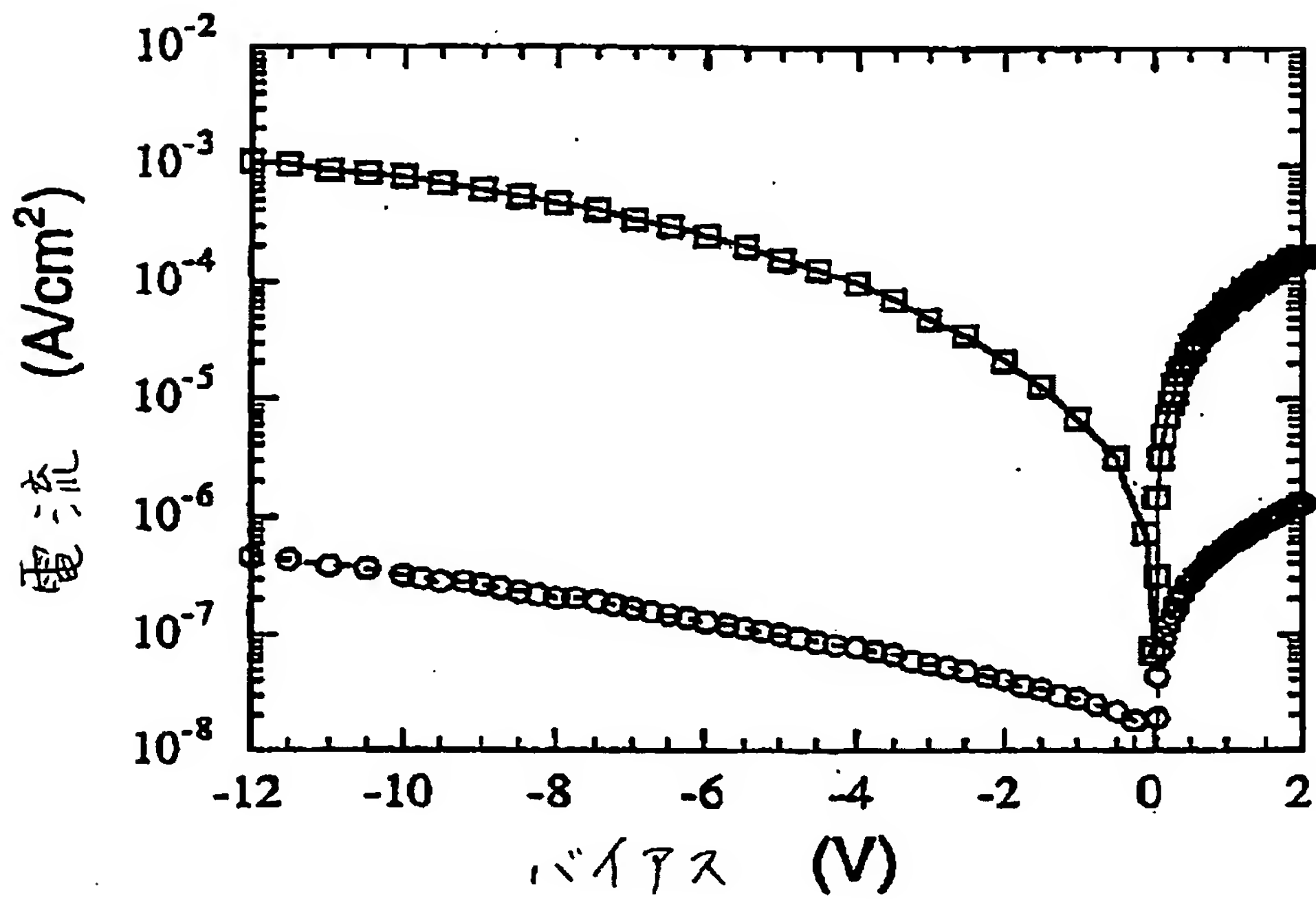


(61)

【図 8】

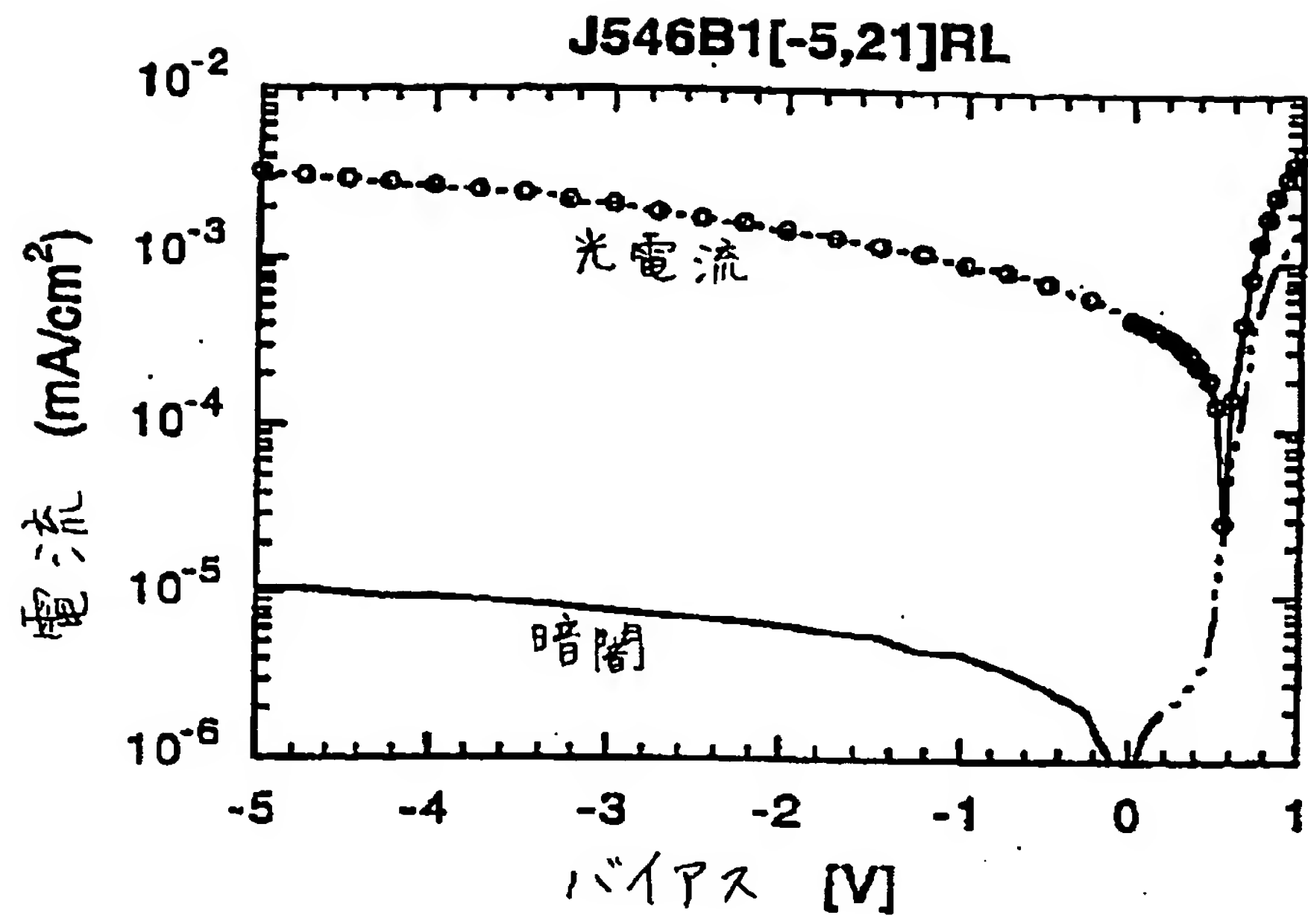


【図 9】



(62)

【図10】



(63)

【図11】

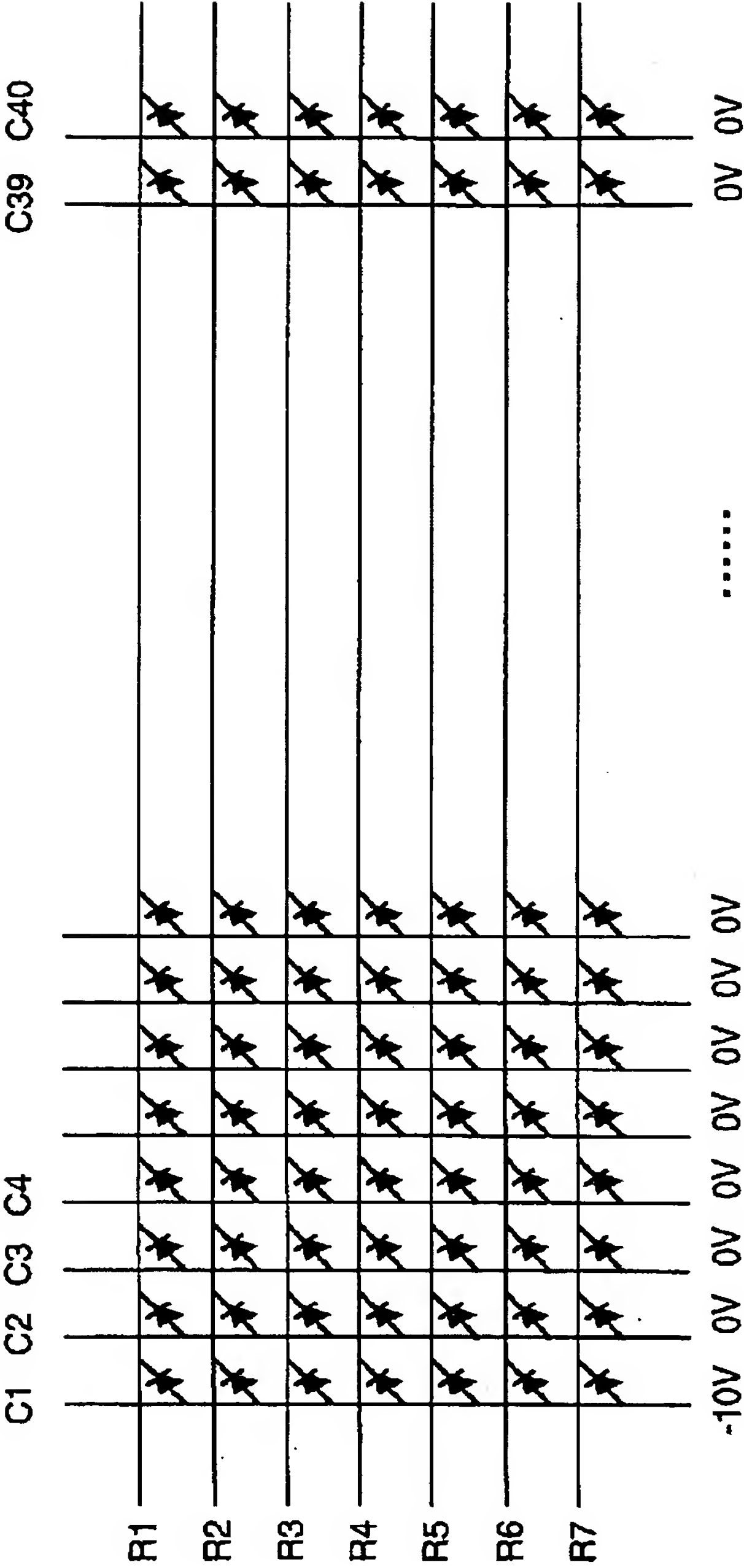
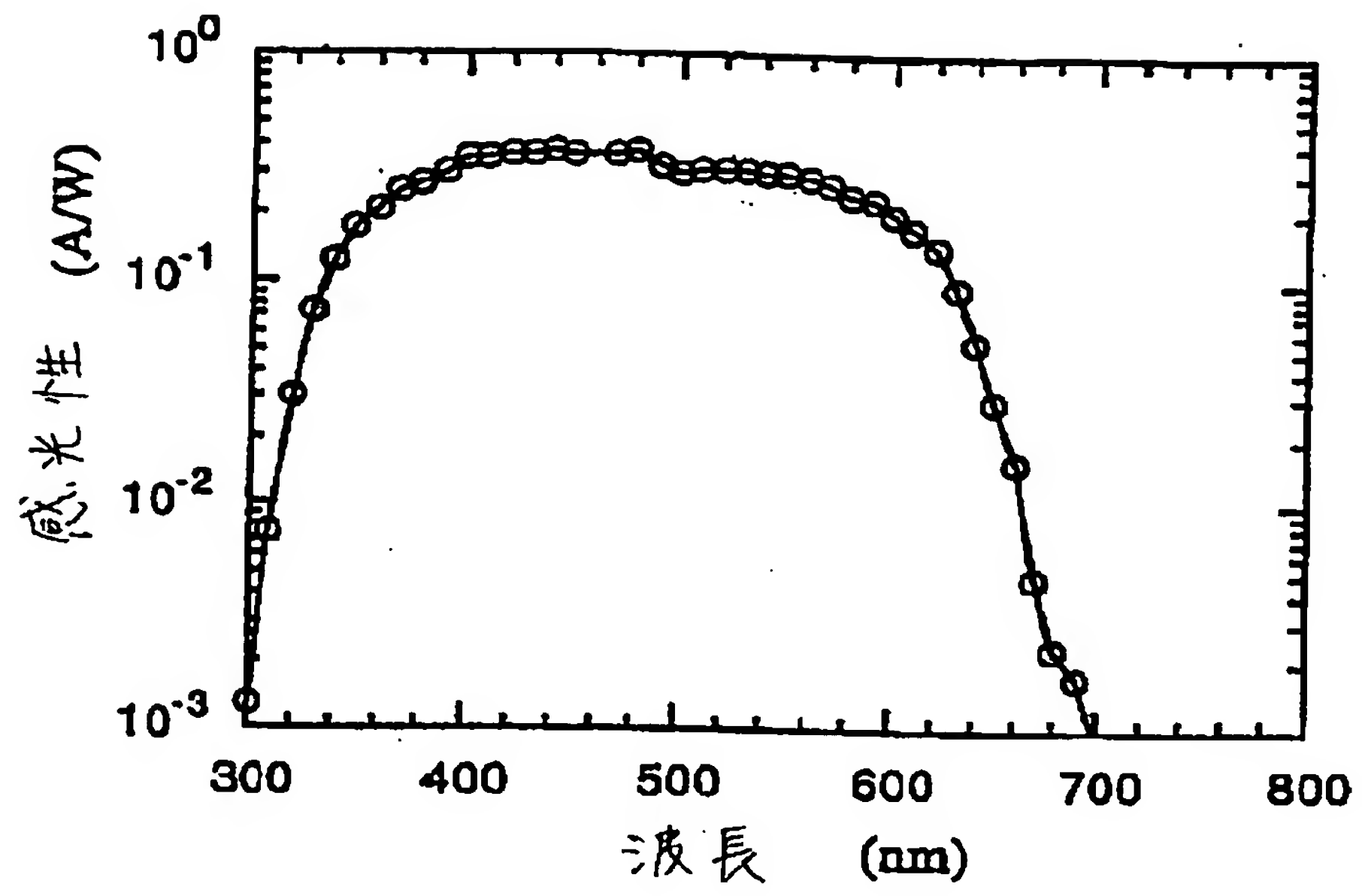


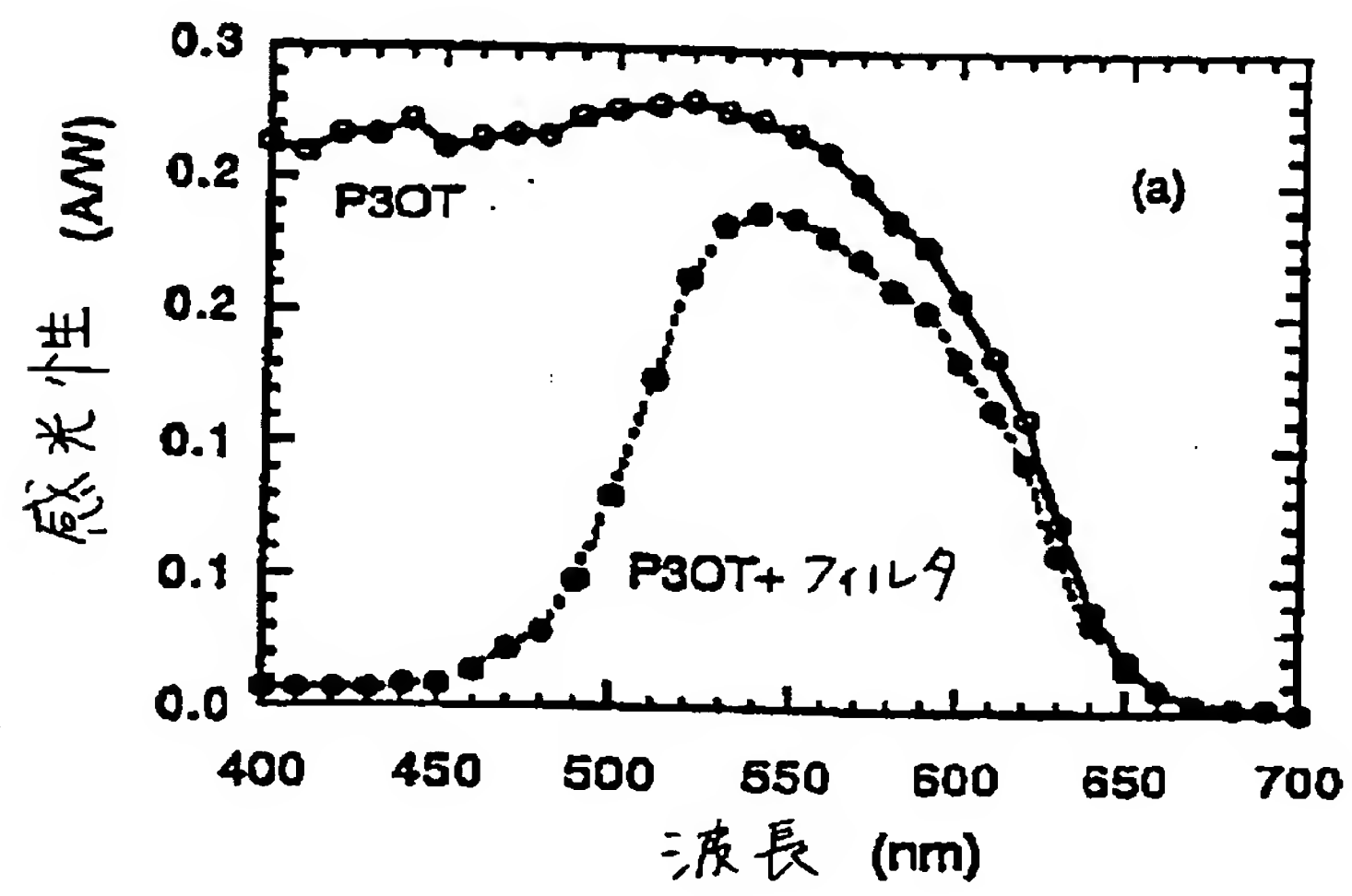
FIG. 11

(64)

【図12】

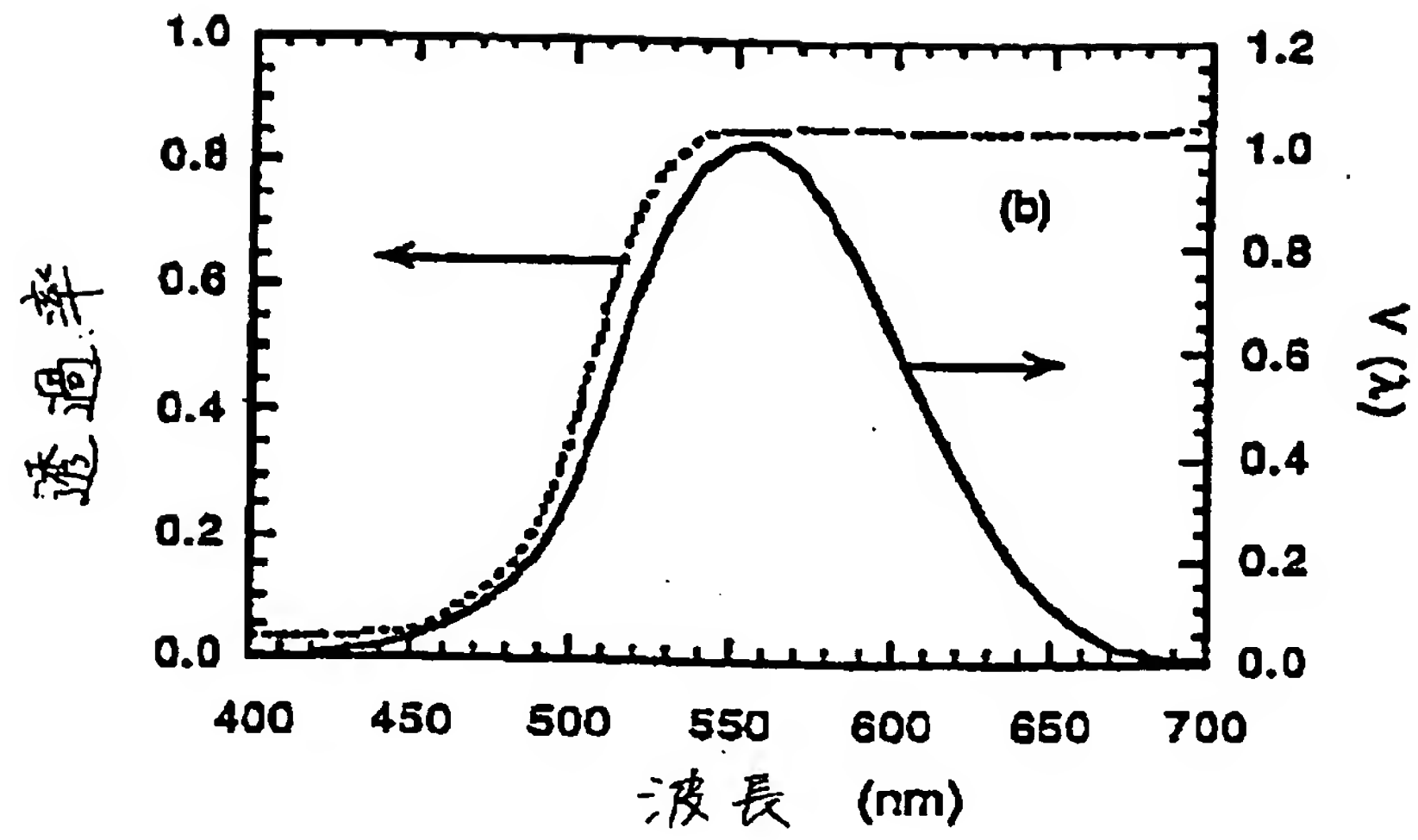


【図13a】

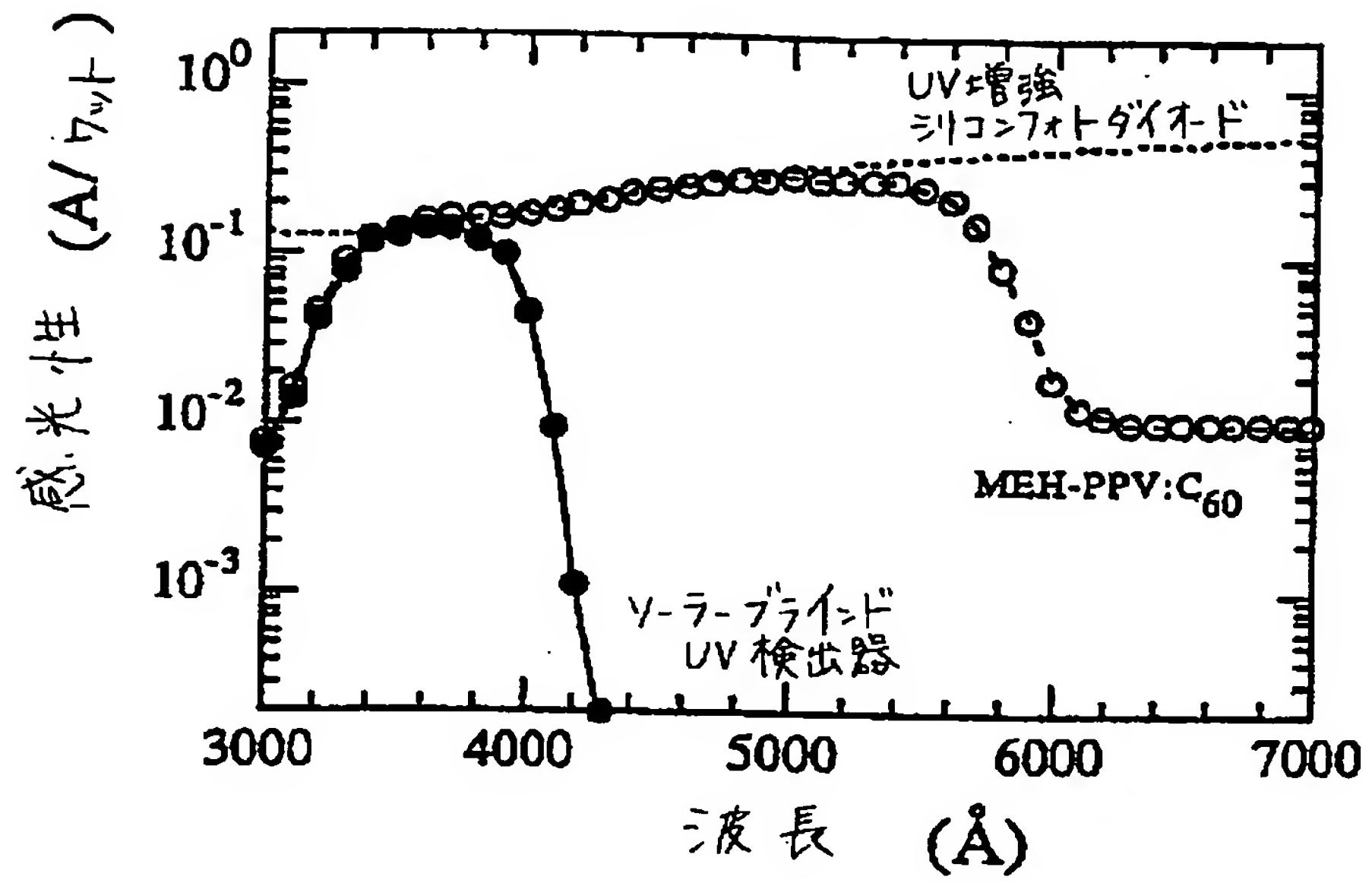


(65)

【図13b】

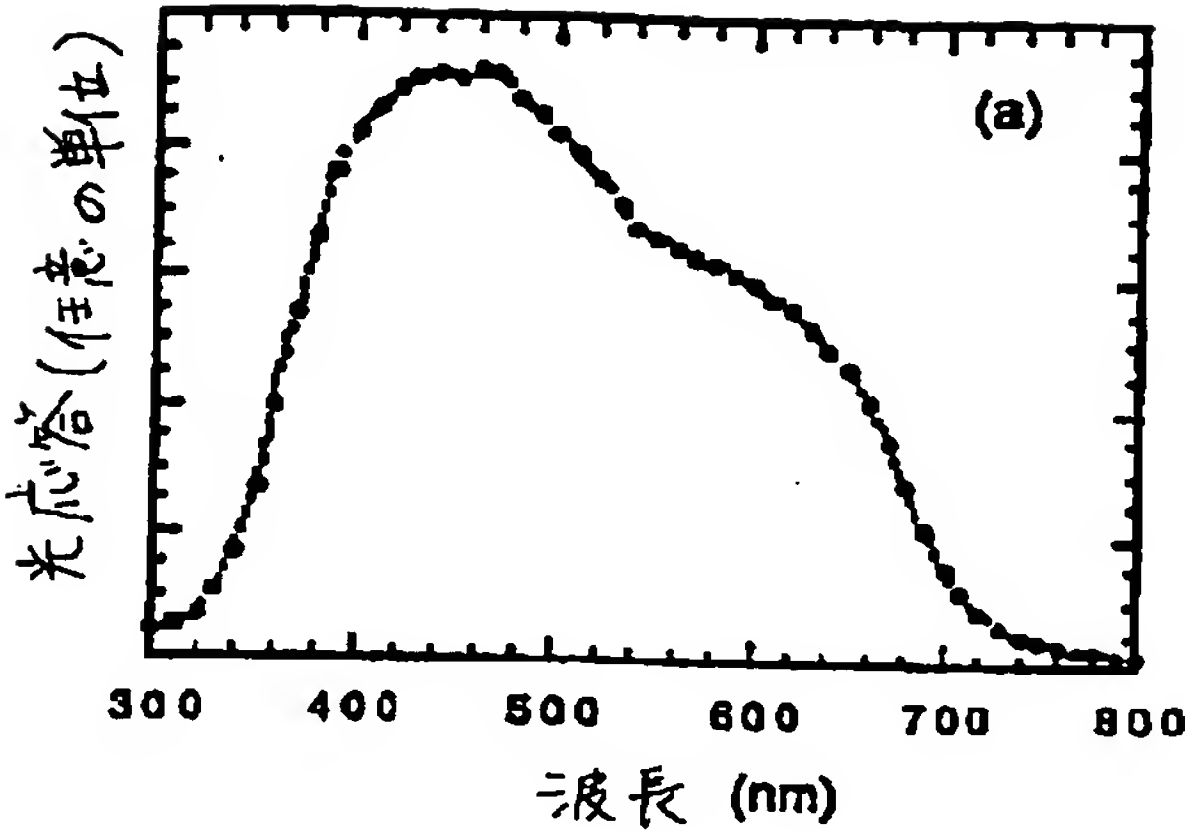


【図14】

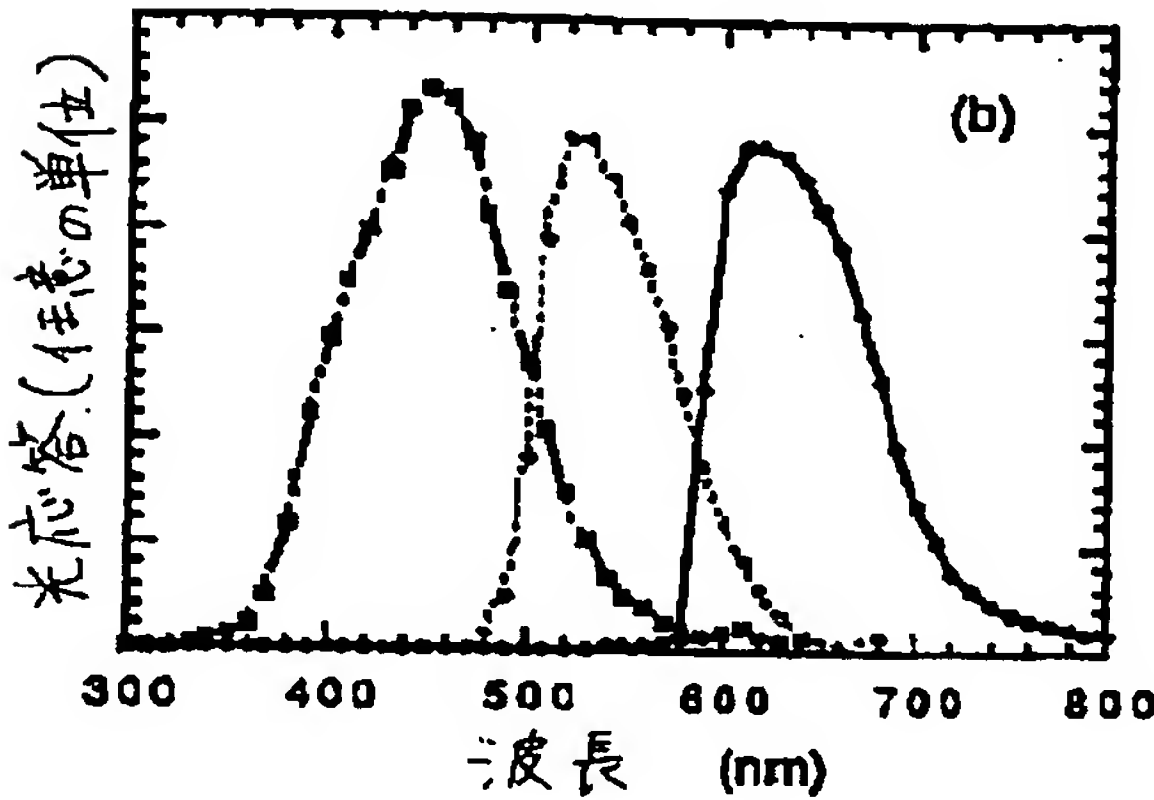


(66)

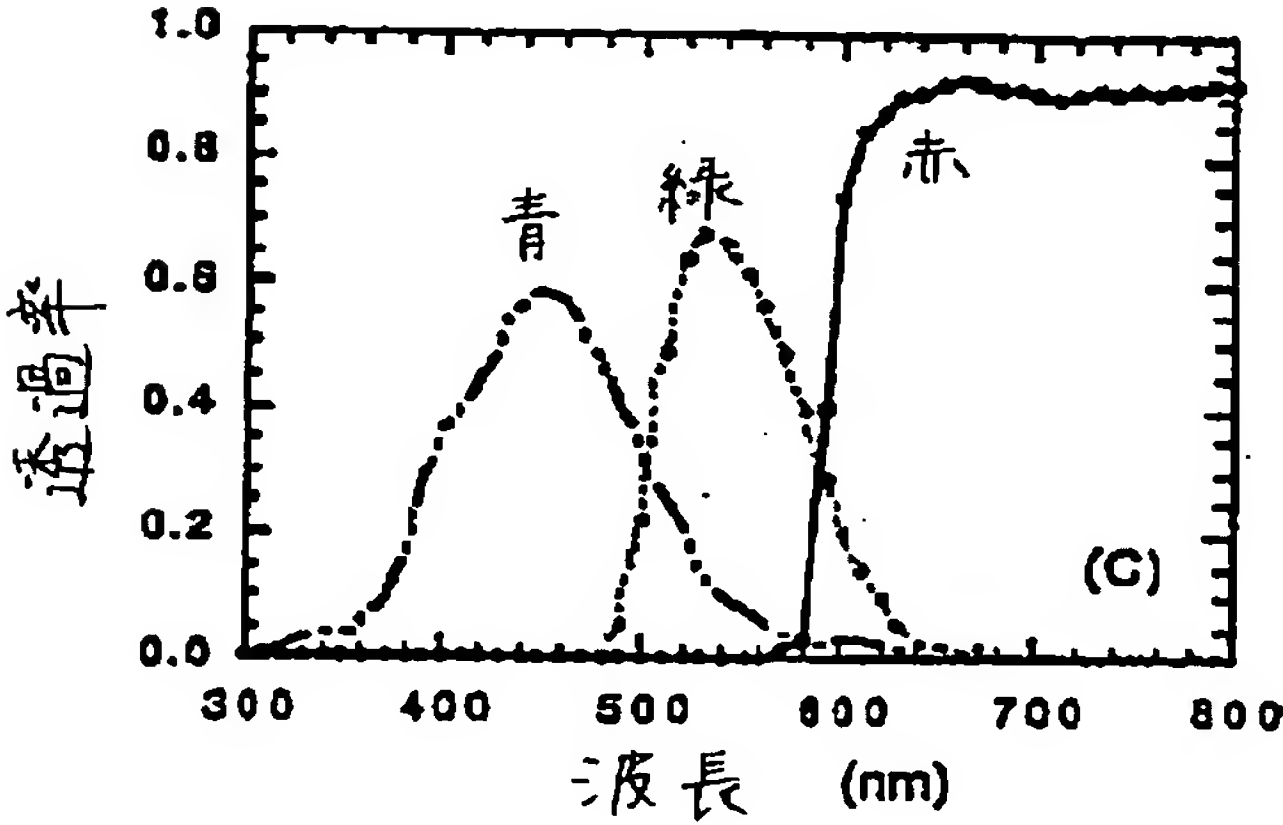
【図15a】



【図15b】

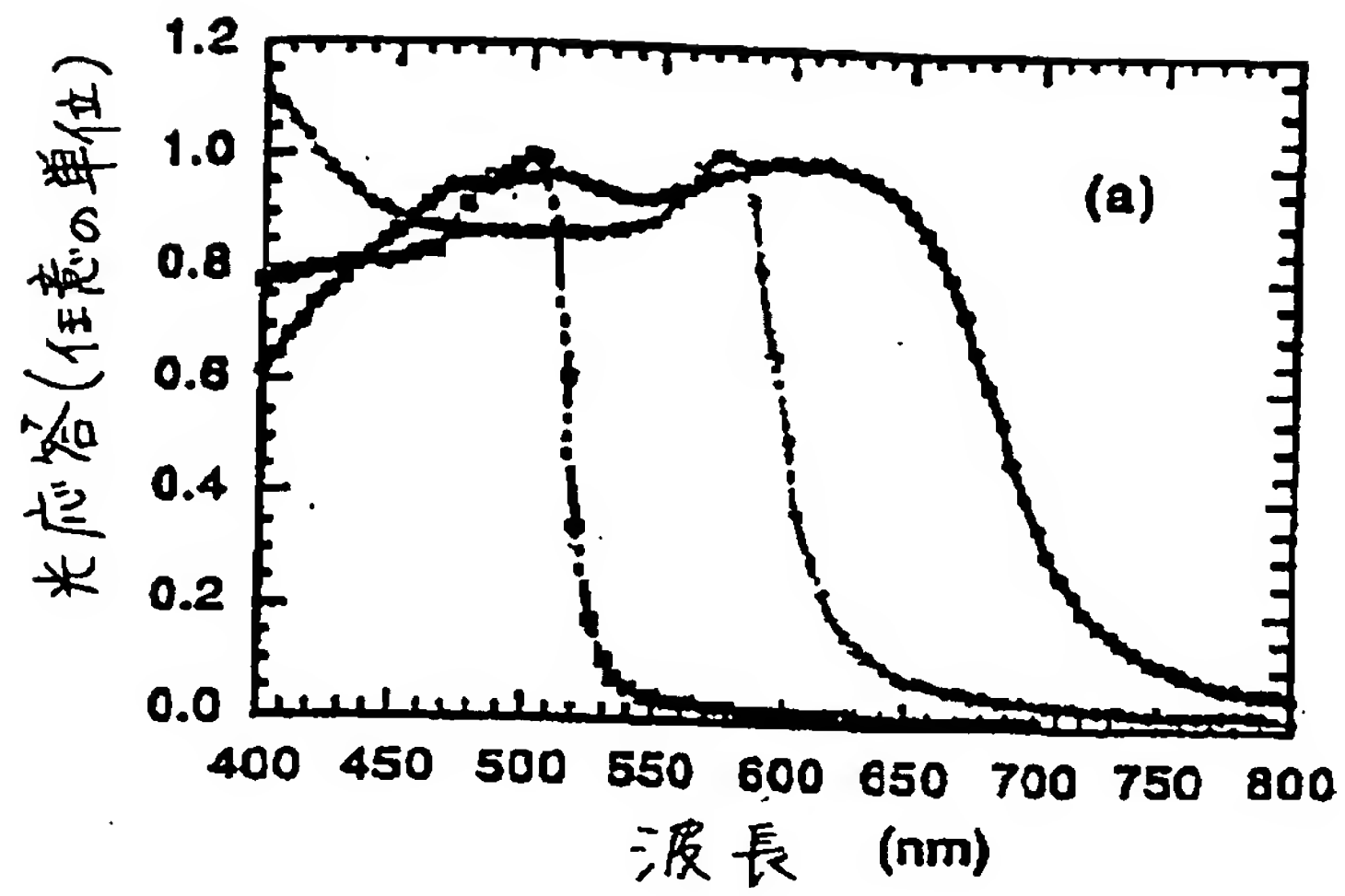


【図15c】

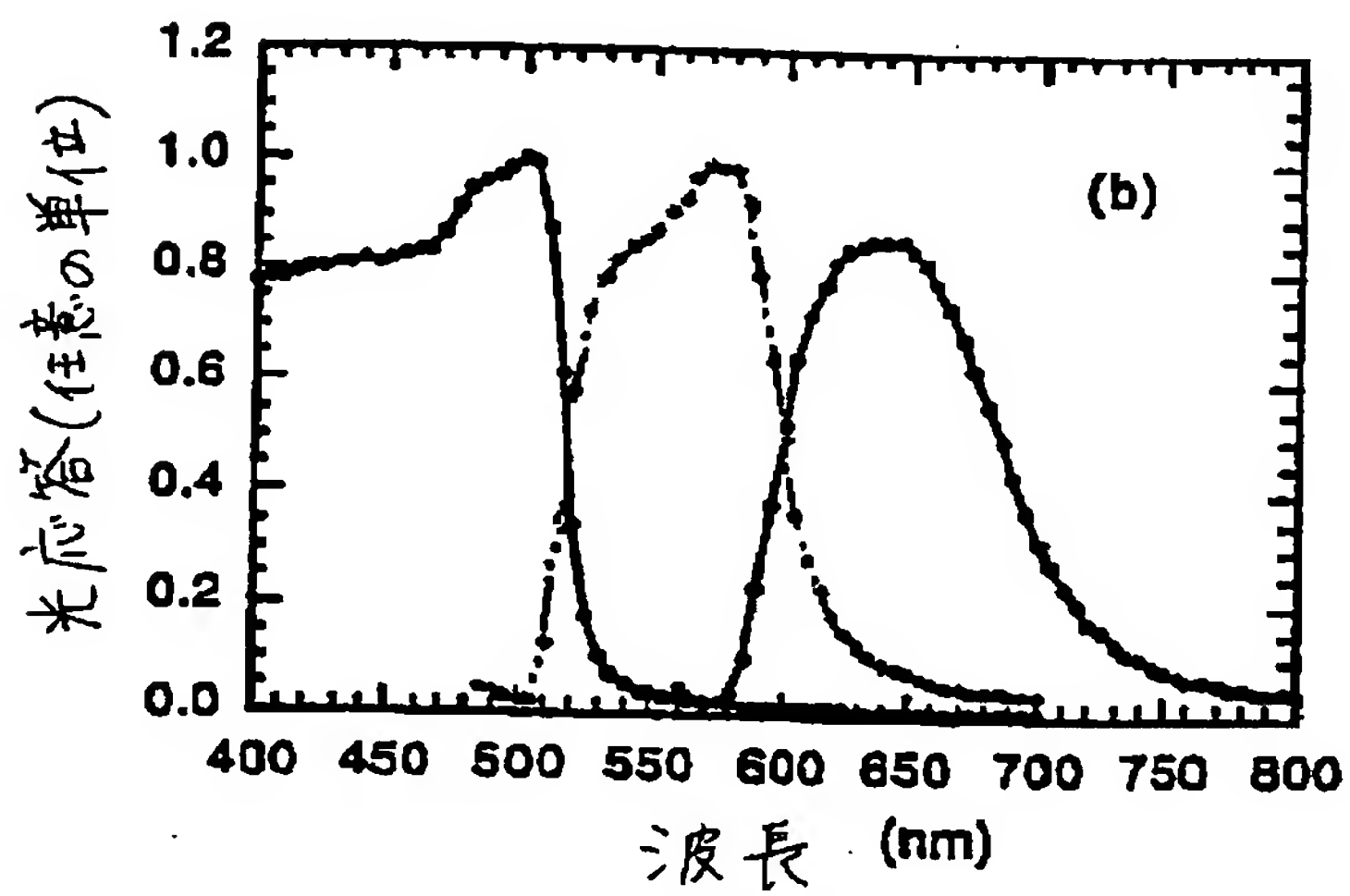


(67)

【図16a】

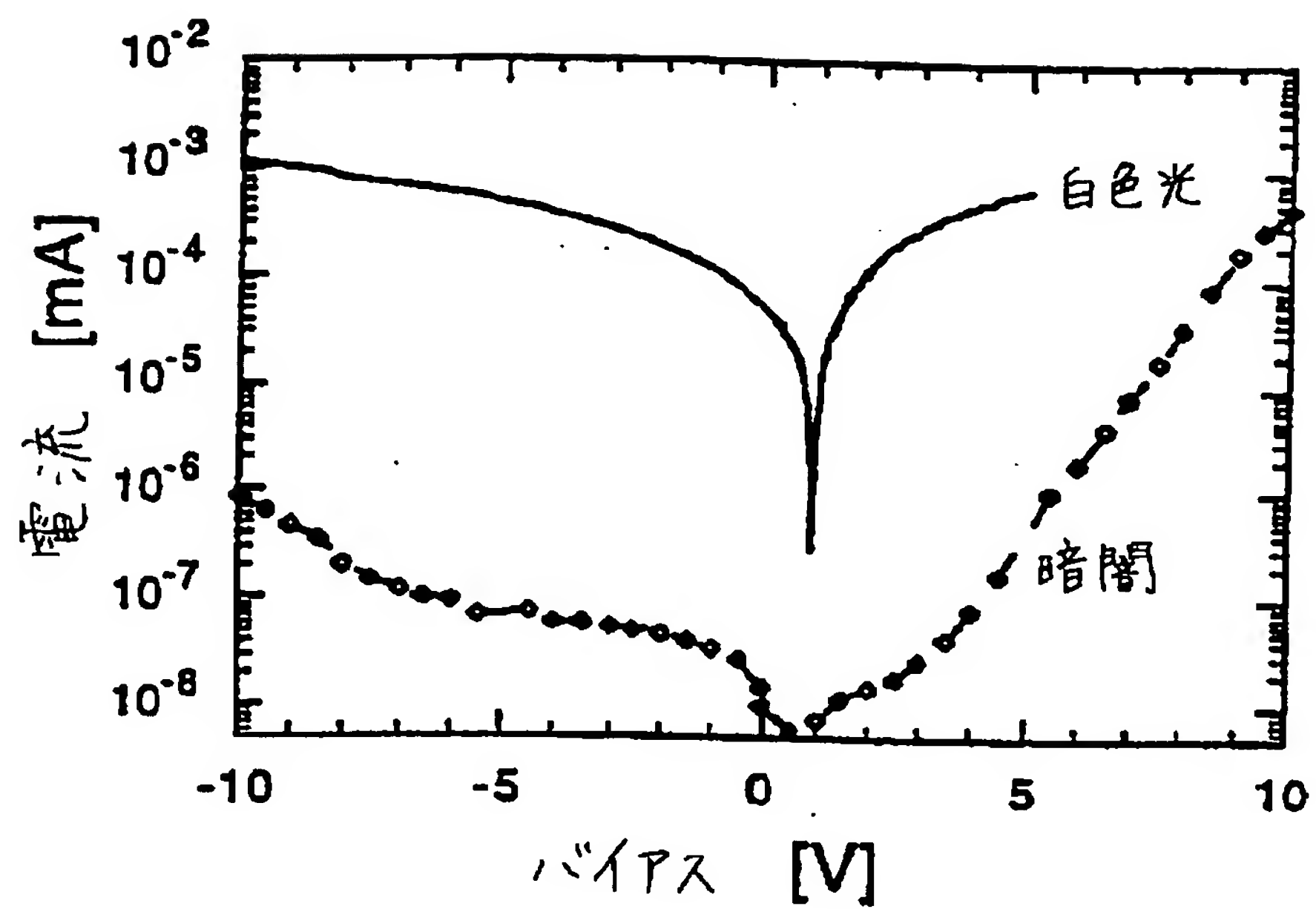


【図16b】

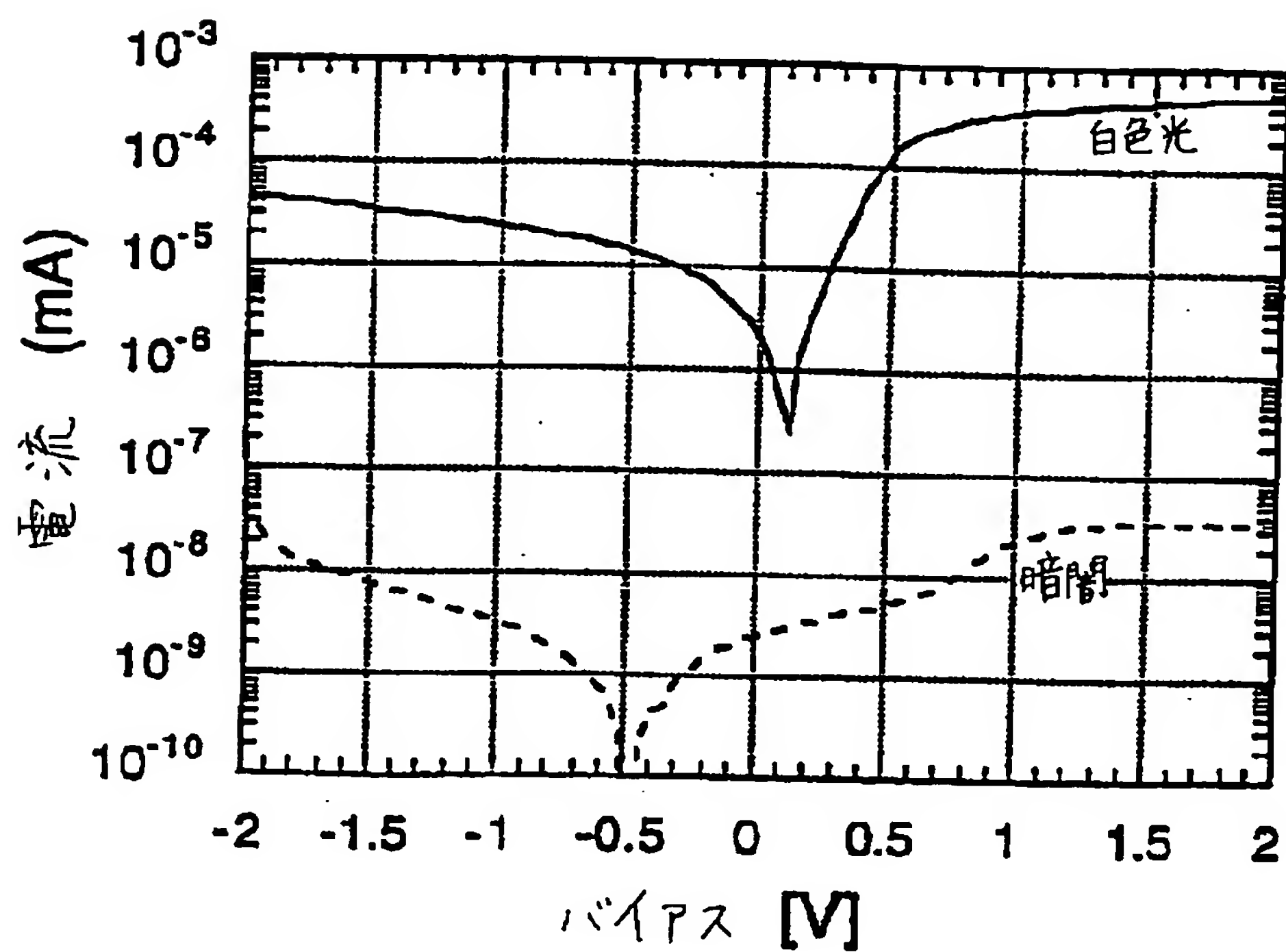


(68)

【図17】



【図18】



(69)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US98/16935

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(6) : H01L 51/00, 51/10 US CL : 250/214.1; 257/431 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 250/214.1; 257/431; 250/214R, 208.1, 208.2, 225; 257/440, 443 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) APS search terms: organic photodiode, organic diode, switchable, photosensitivity		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5,504,323 A (HEEGER ET AL) 02 April 1996 (02/04/96), see entire document.	1-65
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier document published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 14 SEPTEMBER 1998	Date of mailing of the international search report 27 OCT 1998	
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer JOHN LEE Telephone No. (703) 305-0956	

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1992)*

(70)

フロントページの続き

(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

Fターム(参考) 4M118 AA10 AB10 BA30 CA02 CB14

CB20 GA02 GC08

5F049 MA01 MB08 NA20 NB05 RA02

UA11 WA03 WA09